

Beiträge zur Vorhersage der Adsorption von Phenolderivaten aus organischen Flüssigkeiten mit Aktivkohlen im Spurenbereich

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Theo Gräf
aus
Dettelbach

Referent: Prof. Dr. Dieter Bathen

Korreferent: Prof. Dr. Roger Gläser

Tag der mündlichen Prüfung: 09.05.2011

Omnia vincit labor.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Zeitraum von November 2007 bis Juli 2010 am Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik im Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen.

Ich danke allen, die diese Arbeit ermöglicht haben. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Dieter Bathen für das sehr große Vertrauen, das er mir entgegen gebracht hat sowie für den großzügig eingeräumten Handlungsspielraum, der mir gegeben wurde, um diese Arbeit anzufertigen.

Meinen Arbeitskollegen Herrn PD Dr. Michael Luckas, Herrn Dr. Christoph Pasel, Herrn Christoph Pahl, Herrn Bastian Steuten, Herrn Martin Helmich, Frau Anja Elsner und Herrn Guido Schraven möchte ich für das gute Arbeitsklima am Lehrstuhl und die interessanten Diskussionen danken. Von besonderem Nutzen waren die Diskussionen und Gespräche mit Herrn Dr. rer. nat Christoph Pasel.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen fleißigen Studienarbeitern (Frau Liu, Herrn Allofs, Herrn Angenendt und Herrn Weber) für ihren unermüdlichen Einsatz im Labor bedanken.

Für die angenehmen Stunden außerhalb der Universität möchte ich meinen Bekannten von der SMD Duisburg, vom TV Wanheimerort und vom Unisport Schwimmen danken.

Bei meiner Mutter möchte ich mich für die lange Jahre währende Unterstützung, die mir vieles erleichtert hat, herzlich bedanken.

Meinem Arbeitgeber, der Universität Duisburg-Essen, möchte ich für die günstigen Rahmenbedingungen während meiner Promotion danken.

Bei der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig möchte ich mich für die gute Ausbildung während meiner Studienzeit bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Motivation der Arbeit.....	1
1.2	Historische Entwicklung und wichtige Anwendungen.....	1
1.3	Stand des Wissens	4
1.4	Aufgabenstellung	7
2	Grundlagen	9
2.1	Definitionen und thermodynamische Grundlagen	9
2.2	Isothermengleichungen	12
2.3	Eigenschaften der eingesetzten chemischen Verbindungen	15
2.3.1	Einfach- und Mehrfachbindungen	15
2.3.2	Aromaten	17
2.3.3	Homologe Reihen	18
2.3.4	Molekülaufbau und sterische Komplexität.....	18
2.3.5	Funktionelle Gruppen	19
2.4	Physikalisch-chemische Einflussparameter	20
2.4.1	Polarität von Molekülen	20
2.4.2	Lösungen und Löslichkeit	21
2.5	Aktivkohlen	22
2.5.1	Allgemeines	22
2.5.2	Ausgangsstoffe und Herstellungsverfahren.....	23
2.5.3	Porengrößenverteilung.....	23
2.5.4	Oberflächengruppen	25
2.6	Grundlagen der UV-VIS Spektroskopie.....	26
2.7	Modellierung der Adsorption	28
2.8	Quantenmechanische Berechnungen	31
3	Methodik und Experimentelles.....	33
3.1	Übersicht.....	33
3.1.1	Allgemeine Vorgehensweise	33
3.1.2	Adsorptive.....	33
3.1.3	Lösungsmittel	34
3.2	Charakterisierung der Adsorbentien.....	34
3.2.1	Auswahl der Aktivkohlen	34
3.2.2	Sorptionsmessungen	35
3.2.3	BET-Oberfläche und Porenvolumen	35
3.2.4	Porenradienverteilung.....	35
3.3	Löslichkeitsuntersuchungen	36

3.4	Kinetische Adsorptionsisothermenmessungen.....	37
3.5	Gleichgewichtsadsorptionsisothermen	38
3.5.1	Rahmenbedingungen	38
3.5.2	Durchführung.....	39
3.5.3	Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte	40
3.5.4	Konzentrationsanalytik	40
3.5.5	Approximation der Messwerte	41
3.5.6	Fehlerrechnung	43
3.5.7	Messdatenbank	46
3.6	Quantenmechanische Berechnung von Moleküleigenschaften	46
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Einfluss der π -Elektronendichte.....	47
4.1.1	Doppelbindung	47
4.1.2	Dreifachbindung	51
4.1.3	Substituenten am Phenolring	54
4.1.4	Polycyclische Verbindungen	63
4.2	Einfluss der Polarität.....	65
4.2.1	Entfernung von MeHQ aus Wasser und <i>n</i> -Hexan	65
4.2.2	Homologe Reihen der Lösungsmittel	67
4.2.3	Homologe Reihen von Adsorptiven	73
4.2.4	Gegenüberstellung von funktionellen Gruppen.....	75
4.2.5	Mehrwertige Alkohole.....	77
4.3	Einfluss der sterischen Komplexität	78
4.3.1	Cyclische und lineare Lösungsmittel.....	78
4.3.2	Primäre und sekundäre Alkohole.....	79
4.3.3	Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffatomkette	82
4.3.4	Lineare und verzweigte Ester	84
4.3.5	<i>tert</i> -Butylsubstituenten am Benzenring	85
5	Modellierung der Ergebnisse	89
5.1	Modell I: Beladungen als Funktion der C-Atomkettenlängen	89
5.2	Modell II: Inkrementenmodell für die Aktivkohle CGF 1-3/100.....	90
5.3	Gegenüberstellung der beiden Modelle	95
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	97
6.1	Zusammenfassung der Arbeit	97
6.2	Kritische Betrachtung der eigenen Arbeit	99
6.3	Ausblick	99
	Literaturverzeichnis.....	101

Anhang.....	108
A Charkterisierung der Adsorbentien.....	108
B Löslichkeitsmessungen	110
C Adsorptionskinetik	111
D Adsorptionsisothermen	114
D.1 Isothermen für die Aktivkohle PAK A 1420	114
D.2 Isothermen für die Aktivkohle CGF 1-3/100.....	121
D.3 Isothermen für die Aktivkohle C40/4 AR.....	139
E Parameter der Modelle.....	141
F Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel.....	143
G Eigenschaften der verwendeten Adsorptive.....	145
H Atomkoordinaten und Ladungen.....	146
I Polarität von Atombindungen und Molekülen	147

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AIBN	Azoisobutyronitril
ASST	Adsorbate Solid Solution Theory (Adsorbat-Feststoff-Lösungstheorie)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Real Solvents (Leiterähnliches Vorhersagemodell für reale Lösungen)
DFT	density functional theory (Dichtefunktionaltheorie)
d.h.	das heißt
EBGCM	Enthalpy Based Group Contribution Model (Enthalpiebasierendes Gruppenbeitragmodell)
engl.	englisch
et al.	et alii (und andere)
EtHQ	4-Ethoxyphenol
GCMC	Grand Canonical Monte Carlo (Großkanonische Monte Carlo)
ges.	gesamt
Gl.	Gleichung
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (Höchstes besetztes Molekülorbital)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
IsoBu	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester
IsoHex	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester
Kap.	Kapitel
LC	Liquid Chromatography (Flüssigkeitschromatographie)
LDFT	local density functional theory (lokale Dichtefunktionaltheorie)
Ls.	Lösung
Lsm.	Lösungsmittel
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MCI	Molecular Connectivity Indices (molekulare Vernetzungsindizes)
MeHQ	4-Methoxyphenol
MeOH	Methanol
Napht	4-Methoxynaphthalin
NLDFT	non-local density functional theory (nichtlokale Dichtefunktionaltheorie)
NP	Normal phase (Normalphase)
<i>n</i> BuMA	<i>n</i> -Butymethacrylat
<i>n</i> HexMA	<i>n</i> -Hexylmethacrylat
<i>n</i> PrHQ	4- <i>n</i> -Propoxyphenol

PhenT	Phenolthiazin
ppb	parts per billion (Teile pro Milliarde)
ppm	parts per million (Teile pro Million)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PSA	Pressure Swing Adsorption (Druckwechseladsorption)
QSPR	Quantitative Structure - Property Relationship (Quantitativer Zusammenhang von Struktur und Eigenschaften)
RP	Reversed phase (Umkehrphase)
Tab.	Tabelle
TSA	Temperature Swing Adsorption (Temperaturwechseladsorption)
u.a.	unter anderem
UNIFAC	Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients (Universelle quasichemische Aktivitätskoeffizienten für funktionelle Gruppen)
UNIVAP	Universal heats of Vaporization (Allgemeine Verdampfungsenthalpien)
usw.	und so weiter
u.U.	unter Umständen
UV	ultraviolett
VIS	visible (sichtbar)
z.B.	zum Beispiel

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Adsorption auf einem Festkörper.	9
Abb. 2.2: Phasengebiete bei der Flüssigphasenadsorption.	10
Abb. 2.3: Klassifizierung von Isothermen.	13
Abb. 2.4: Atombindungen von Molekülen durch Orbitalüberlagerung.	16
Abb. 2.5: Resonanzstabilisierung von Benzen.	17
Abb. 2.6: Mesomere Resonanzstabilisierung des aromatischen Rings.	18
Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Aufbaues von Aktivkohle und Graphit.	23
Abb. 2.8: Porengrößenverteilung von verschiedenen Adsorbentien.	24
Abb. 2.9: Funktionelle Gruppen an der Oberfläche von Aktivkohle.	25
Abb. 2.10: Übergang von Elektronen durch elektromagnetische Strahlung.	26
Abb. 2.11: Elektronenübergänge zwischen Molekülorbitalen.	27
Abb. 2.12: Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Spezies.	29
Abb. 3.1: Messreihen für das Stoffsystem 2-Propanol/4-Methoxyphenol/PAK A 1420.	40
Abb. 4.1: Isothermen von MeHQ in 1-Propanol und 2-Propen-1-ol mit PAK A 1420.	47
Abb. 4.2: Strukturformeln von 4-Methoxyphenol, 1-Propanol und 2-Propen-1-ol.	48
Abb. 4.3: Strukturformeln der verwendeten Isobuttersäureestern und Methacrylaten.	49
Abb. 4.4: Isothermen von MeHQ in Isobuttersäureestern und Methacrylaten.	49
Abb. 4.5: Strukturformeln der verwendeten Ketone und Alkohole.	50
Abb. 4.6: Isothermen von MeHQ in Ketonen und sekundären Alkoholen.	51
Abb. 4.7: Strukturformeln von Methanol und Acetonitril.	52
Abb. 4.8: Isothermen von MeHQ in Methanol und Acetonitril mit PAK A 1420.	52
Abb. 4.9: Strukturformeln von Penolderivaten mit einer und zwei Hydroxygruppen.	55
Abb. 4.10: Darstellung des Effekts der Mehrfachsubstitution.	56
Abb. 4.11: Strukturformeln von Methoxybenzen und von 1,4-Dimethoxybenzen.	56
Abb. 4.12: Darstellung des Effekts der Mono- und Disubstitution.	57
Abb. 4.13: Strukturformeln von Phenol, Methoxybenzen und 4-Methoxyphenol.	57
Abb. 4.14: Darstellung des Effekts der gemischten Mehrfachsubstitution.	58
Abb. 4.15: UV-Spektrenvergleich von 1,4-Dihydroxybenzen und Phenol.	59
Abb. 4.16: UV-Spektrenvergleich von 1,4-Dimethoxybenzen und Methoxybenzen.	59
Abb. 4.17: UV-Spektrenvergleich von 4-Methoxyphenol, Methoxybenzen und Phenol.	60
Abb. 4.18: Strukturformeln von Methoxybenzen, Phenol und Benylalkohol.	61
Abb. 4.19: Isothermen von Methoxybenzen, Phenol und Benylalkohol.	62
Abb. 4.20: UV-Spektrenvergleich von Methoxybenzen, Phenol und Benylalkohol.	62
Abb. 4.21: Strukturformeln der verwendeten polycyclischen Verbindungen.	63
Abb. 4.22: Isothermen von polycyclischen Verbindungen in Methanol mit PAK A 1420.	64
Abb. 4.23: UV-Spektrenvergleich von MeHQ, 4-Methoxy-1-naphthol und Phenolthiazin. ..	64
Abb. 4.24: Isothermen von MeHQ in Wasser und <i>n</i> -Hexan.	66
Abb. 4.25: Adsorption von MeHQ aus primären Alkoholen mit PAK A 1420.	68
Abb. 4.26: Adsorption von MeHQ aus Ketonen mit CGF 1-3/100.	69
Abb. 4.27: Adsorption von 4- <i>n</i> -Propoxyphenol aus Essigsäurederivaten CGF 1-3/100.	70
Abb. 4.28: Strukturformeln der als Lösungsmittel verwendeten Ester.	70
Abb. 4.29: Strukturformeln der eingesetzten Esterisomere.	72
Abb. 4.30: Adsorptionsisothermen von MeHQ in verschiedenen Esterderivaten.	73
Abb. 4.31: Strukturformeln der verwendeten Monophenoletherderivate.	73
Abb. 4.32: Adsorption von MeHQ, EtHQ und <i>n</i> PrHQ aus Essigsäureethylester.	74
Abb. 4.33: Größe der Atomladungen von Butanon und Ethylacetat.	76
Abb. 4.34: Adsorption von MeHQ aus Ketonen und Estern.	76
Abb. 4.35: Strukturformeln der untersuchten ein- und zweiwertigen Alkohole.	77
Abb. 4.36: Adsorption von MeHQ aus ein- und zweiwertigen Alkoholen.	78

Abb. 4.37: Kugelmodelle von Cyclohexanon und 2-Hexanon.....	79
Abb. 4.38: Isothermen von Phenolderiaten aus Cylohexanon und 2-Hexanon.....	80
Abb. 4.39: Kugelmodelle von 1-Butanol und 2-Butanol.....	81
Abb. 4.40: Isothermen von MeHQ in primären und sekundären Alkoholen.	81
Abb. 4.41: Strukturformeln der eingesetzten C5-Alkohole.....	82
Abb. 4.42: Isothermen von MeHQ in C5-Alkoholen.	83
Abb. 4.43: Kugelmodelle der verwendeten C5-Alkohole.	84
Abb. 4.44: Isothermen von MeHQ in Butter- und Isobuttersäureestern mit CGF 1-3/100.....	84
Abb. 4.45: Kugelmodelle von Phenol, 4-Methylphenol und 4- <i>tert</i> -Butylphenol.....	85
Abb. 4.46: Isothermen von 4-Methylphenol und 4- <i>tert</i> -Butylphenol in Methanol.	86
Abb. 4.47: Strukturformeln von hochsubstituierten Phenolderivaten.	87
Abb. 5.1: Adsorptive für das Inkrementenmodell der Aktivkohle CGF 1-3/100.....	91
Abb. 5.2: Verteilung der Vorhersagefehler des Inkrementenmodells.	93
Abb. 5.3: Verteilung der Vorhersagefehler für die Adsorptive.	93
Abb. 5.4: Verteilung der Vorhersagefehler für die Lösungsmittelgruppen.....	94
Abb. 5.5: Approximation der Messpunkte in primären Alkoholen.	95
Abb. 5.6: Approximation der Messpunkte in organischen Lösungsmitteln.	96
Abb. A.1: Adsorptions- und Desorptionsisothermen der Adsorbentien mit Stickstoff.....	108
Abb. A.2: Porengrößenverteilung der verwendeten Aktivkohlen.	109
Abb. C.1: Kinetikisothermen für die Aktivkohle PAK A 1420.	111
Abb. C.2: Kinetikisothermen für die Aktivkohle CGF 1-3/100.....	112
Abb. C.3: Kinetikisothermen für die Aktivkohle C40/4 AR.....	113

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Funktionelle Gruppen und ihre Eigenschaften.....	20
Tab. 3.1: Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen.....	35
Tab. 3.2: Porenvolumen und BET-Oberflächen der verwendeten Aktivkohlen.	35
Tab. 3.3: Approximation der Isothermen.	43
Tab. 3.4: Fehlerquellen bei der Ermittlung der Beladung	45
Tab. 3.5: Beispiel für die Fehlerrechnung der Beladung.	45
Tab. 4.1: Gegenüberstellung der Beladung von Adsorptionsexperimenten.....	53
Tab. 4.2: Ergebnisse für die Adsorption von MeHQ aus linearen primären Alkoholen.....	69
Tab. 4.3: Empirisch gefundene Parameter zur Beschreibung verschiedener Stoffsysteme. ...	71
Tab. 4.4: Atomladungen q der Moleküle Butanon und Ethylacetat.	75
Tab. 4.5: Ladungsdifferenzen der Moleküle Butanon und Ethylacetat.....	75
Tab. 4.6: Relative Beladungen von MeHQ in diversen C5-Alkoholen.....	83
Tab. 5.1: Empirisch gefundene Parameter zur Modellierung verschiedener Stoffsysteme. ...	90
Tab. 5.2: Übersicht über die Lösungsmittel für das Inkrementenmodell.....	91
Tab. B.1: Sättigungskonzentrationen der Adsorptive in den Lösungsmitteln.....	110
Tab. C.1: Kinetische Messdaten für die Aktivkohle PAK A 1420.	111
Tab. C.2: Kinetische Messdaten für die Aktivkohle CGF 1-3/100.....	112
Tab. C.3: Kinetische Messdaten für die Aktivkohle C40/4 AR.....	113
Tab. D.1: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle PAK A 1420.....	114
Tab. D.2: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle PAK A 1420.....	116
Tab. D.3: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle PAK A 1420.	117
Tab. D.4: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle PAK A 1420.	119
Tab. D.5: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle CGF 1-3/100.....	121
Tab. D.6: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100.	125
Tab. D.7: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100.....	130
Tab. D.8: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle CGF 1-3/100.....	134
Tab. D.9: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle C40/4.	139
Tab. D.10: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle C40/4.....	139
Tab. D.11: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle C40/4.	140
Tab. D.12: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle C40/4.	140
Tab. E.1: Empirische Modellparameter für die Aktivkohle CGF 1-3/100.	141
Tab. E.2: Übersicht über die Kombinationen von Adsorptiven und Lösungsmitteln.....	142
Tab. F.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel.	143
Tab. G.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Adsorptive.....	145
Tab. H.1: Atomkoordinaten und Partialladungen von Butanon.....	146
Tab. H.2: Atomkoordinaten und Partialladungen von Ethylacetat.	146
Tab. I.1: Vektorielle Polaritätsinkremente von Butanon.	147
Tab. I.2: Vektorielle Polaritätsinkremente von Ethylacetat.	148

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen:

A	[-]	Beitrag des Adsorptivs zur Adsorption (Inkrementenmodell 2)
a_0	[-]	Grundfaktor/empirischer Parameter in Gleichung (4.1)
a_1	[-]	Methylengruppenfaktor/empirischer Parameter in Gleichung (4.1)
a_j	[-]	Anzahl von Adsorptivinkrementen (Inkrementenmodell 2)
b	[-]	Empirischer Parameter der Langmuir-Gleichung
b_1	[-]	Empirischer Parameter in Gleichung (5.2)
b_l	[-]	Anzahl von Lösungsmittelinkrementen (Inkrementenmodell 2)
C	[-]	Empirische Konstante der BET-Gleichung
c	[mol/L]	Konzentration (allgemein)
$c_{i,0}$	[mg/L]	Konzentration des Adsorptivs i zu Beginn des Experiments
$c_{i,eq}$	[mg/L]	Konzentration des Adsorptivs i im Gleichgewichtszustand
$c_{i,sat}$	[g/L]	Sättigungskonzentration der Komponente i
c_0^*	[μ mol/mol]	Einheitenkorrekturfaktor für die Konzentration in Gleichung (4.1)
d	[cm]	Küvettendicke
E_i	[J]	Energieniveau eines Zustands i
ΔE	[J]	Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen
f	[Pa]	Fugazität
Δh	[kJ/mol]	Molare Enthalpie
h_1	[kJ/mol]	Adsorptionsenthalpie der ersten Molekülschicht
h_2	[kJ/mol]	Adsorptionsenthalpie der zweiten und der weiteren Molekülschichten
i	[-]	Laufzahl für verschiedene Adsorptive, energetische Zustände usw.
K_{Fr}	[g/mmol]	Konstante der Freundlich-Gleichung
K_T	[g/mmol]	Parameter der Toth-Gleichung
L	[-]	Beitrag des Lösungsmittels zur Adsorption (Inkrementenmodell 2)
M	[mol/g]	Molare Masse (allgemein)
m	[kg]	Masse (allgemein)
m_{Ls}	[kg]	Gesamte Masse der gesättigten Lösung
N_{Ads}	[-]	Anzahl der Methylengruppen eines Adsorptivmoleküls
N_{Lsm}	[-]	Anzahl der Methylengruppen eines Lösungsmittelmoleküls
n_0	[-]	Gruppenexponent/empirischer Parameter in Gleichung (4.1)
n	[mol]	Stoffmenge (allgemein)
n_{ad}	[mol]	Gesamte adsorbierte Stoffmenge
n_i	[mol]	Stoffmenge der Komponente i
n_{Fr}	[-]	Exponent der Freundlich-Gleichung
\vec{P}	[Cm]	Gesamtdipolmoment eines Moleküls

\vec{p}	[Cm]	Dipolmoment einer chemischen Bindung
p	[Pa]	Druck (allgemein)
p_0	[Pa]	Referenzdruck
P_m	[m ³ /mol]	molare Polarisierung
q	[C]	elektrische Ladung
q	[mmol/kg]	Beladung (allgemein)
q_0^*	[mmol/kg]	Einheitenkorrekturfaktor für die Beladung in Gleichung (4.1)
q_i	[mmol/g]	Beladung des Adsorbens mit Adsorptiv i in der flüssigen Phase
q_{mon}	[mmol/kg]	Beladung einer monomolekularen Schicht
\vec{r}	[m]	Ortsvektor
s_i	[-]	Empirische Standardabweichung einer Messgröße i
T	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit (allgemein)
t	[-]	Parameter der Toth-Gleichung
t_a	[-]	Faktor der Student- t -Verteilung
t_i	[s]	Zeitpunkt eines kinetischen Experiments
V	[L]	Volumen (allgemein)
V_m	[L/mol]	Molares Volumen
$w_{i,sat}$	[g/kg]	Massenanteil des Adsorptivs in der gesättigten Lösung
X	[g/g]	Beladung des Adsorbens in der Gasphase
x	[m]	Raumrichtung (1. Komponente des Raumvektors)
x	[mol/mol]	Molenbruch (Stoffmengenanteil) in der flüssigen Phase
$x_{i,sat}$	[g/kg]	Molenbruch des Adsorptivs in der gesättigten Lösung
ΔX_{App}	[-]	Approximationsfehler
\bar{X}_{App}	[-]	Mittlerer Approximationsfehler
y	[mol/mol]	Molenbruch (Stoffmengenanteil) in der Gasphase
y	[pm]	Raumrichtung (2. Komponente des Raumvektors)
z	[pm]	Raumrichtung (3. Komponente des Raumvektors)

Griechische Formelzeichen:

α	[Cm ² /V]	Polarisierbarkeit
α_j	[-]	Beitrag von Adsorptivinkrementen (Inkrementenmodell 2)
ε	[cm ² /mol]	Molarer Absorptionskoeffizient
ε_r	[-]	relative Dielektrizitätskonstante
Θ	[-]	Bedeckungsgrad
Γ^e	[mol/kg]	Oberflächenexzess
γ_i	[-]	Aktivitätskoeffizient einer chemischen Verbindung i
η_i	[-]	Exponent der Freundlich-Gleichung (Inkrementenmodell 2)
λ	[nm]	Wellenlänge (allgemein)

λ_{max}	[nm]	Wellenlänge des intensivsten Elektronenübergangs
λ_j	[-]	Beitrag von Lösungsmittelinkrementen (Inkrementenmodell 2)
μ	[kJ/mol]	chemisches Potential
μ	[Cm]	permanentes Dipolmoment
ν	[s ⁻¹]	Frequenz (allgemein)
ρ	[kg/L]	Dichte (allgemein)
ρ_{sat}	[kg/L]	Dichte der gesättigten Lösung
σ_i	[-]	Wahrscheinlichste Unsicherheit einer Messgröße i

Hochgestellte Indizes:

b	Volumenphase bzw. bulk phase
ex	Exzessgröße
s	Oberflächenphase bzw. surface phase
th	Thermodynamische Eigenschaft (allgemein)

Tiefgestellte Indizes:

Ads	Adsorbens
ad	adsorbiert
α	Signifikanzniveau
Ber	Berechnung
eq	Gleichgewichtszustand
Fr	Freundlich
Ges	Gesamt
i	Laufzahl
Ls	Lösung
Lsm	Lösungsmittel
max	maximal
$Mess$	Messung
$Mono$	Monoschichtlage
Por	Pore
PUR	Reinstoff
sat	gesättigt

Konstanten:

c	Lichtgeschwindigkeit	$2,997 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
e	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$8,851 \cdot 10^{-12} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
h	Plancksches Wirkumsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
NA	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
R	Allgemeine Gaskonstante	$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Motivation der Arbeit

Die Nachfrage nach hochreinen organischen Flüssigkeiten z.B. für die Herstellung von Spezialchemikalien, pharmazeutischen Zwischen- und Endprodukten oder Elektronikkomponenten steigt kontinuierlich, da neuere Technologien sehr hohe Anforderungen an die Reinheit der Ausgangsstoffe stellen [1-4]. Die Erfüllung der strengen Spezifikationen für diese Applikationen gelingt nur durch die adsorptive Entfernung von Spurenverunreinigungen im unteren ppm- oder sogar im ppb-Bereich.

Die Flüssigphasenadsorption ist ein Feinreinigungsverfahren, welches sich gegenüber anderen thermischen Trennverfahren wie der Extraktion und der Rektifikation durch eine höhere Kosteneffizienz bei der Abtrennung gering konzentrierter Stoffströme auszeichnet. Zudem kann sie in Sonderfällen neben der Extraktion die einzige Möglichkeit einer Trennung bieten, z.B. wenn thermolabile Chemikalien aufgereinigt werden müssen, da hier in der Regel bei Umgebungstemperatur und Normaldruck gearbeitet wird. Nachteilig ist allerdings die schwierige Desorption des beladenen Adsorbens. Oftmals ist die Entsorgung des beladenen Materials die einzige wirtschaftlich vertretbare Option.

Trotz bereits etablierter Anwendungen sind bis heute viele Details der Flüssigphasenadsorption nicht ausreichend verstanden und erforscht. Diese Wissenslücken, verbunden mit den wenigen verfügbaren Stoffdaten für dieses Trennverfahren, führen dazu, dass die Flüssigphasenadsorption trotz ihres hohen Potentials in der Praxis weniger häufig eingesetzt wird als andere thermische Trennverfahren.

Ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum besseren Verständnis dieses Verfahrens zu liefern und durch die Bereitstellung einer umfangreichen Messdatenbasis eine Grundlage für die weitere Modellierung zu schaffen.

1.2 Historische Entwicklung und wichtige Anwendungen

Die Betrachtung der Adsorption unter historischem Blickwinkel zeigt, dass Adsorbentien schon früh in der Menschheitsgeschichte Verwendung fanden. Bereits die antiken Kulturen der Ägypter, Griechen und Römer verwendeten Lehm, Sand und Holzkohlen für die verschiedensten Zwecke. Hierzu gehörten die Reinigung von Fetten und Ölen, die Entsalzung von Trinkwasser und die Behandlung von verschiedenen Krankheiten. Zu den medizinischen

Einsatzgebieten zählten insbesondere die Reinigung von Wunden, die Linderung von Magen- und Darmbeschwerden sowie die Behandlung von Vergiftungen [5].

Der russische Chemiker J. Lowitz entdeckte 1785, dass die Entfärbung von verschiedenen Lösungen mit Hilfe von Holzkohle gelingt [6]. Unabhängig voneinander beobachteten Leslie (1802) und Pouillet (1822) das Auftreten von Wärme bei der Immersion von Adsorbentien in Flüssigkeiten [7]. Der erste Bericht über eine vollständig aufgenommene Isotherme aus einer Lösung wurde 1881 von van Bemmeln veröffentlicht. Der zentrale Gegenstand seiner Arbeit war die Gleichgewichtskonzentration der mit dem Feststoff in Kontakt stehenden Lösung [8]. Etwa ein Vierteljahrhundert später (1907) wurde von H. Freundlich eine empirische Gleichung zur quantitativen Beschreibung von Adsorptionsisothermen entwickelt, die später seinen Namen erhalten sollte [9].

In der zweiten Dekade des zwanzigsten Jahrhunderts kam es durch die Arbeiten von Zsigmondy [10], Polanyi [11] und vor allem durch die von Langmuir [12-14] zu einem rasanten Fortschritt auf dem Gebiet der Gasphasenadsorption. Die neuen Theorien ermöglichten eine deutlich bessere quantitative Beschreibung der beobachteten Phänomene.

Etwa zwanzig Jahre später zeigten Brunauer und Emmett, dass die Bestimmung der inneren Oberfläche von porösen Adsorbentien mit Hilfe der Adsorption von Stickstoff bei sehr niedrigen Temperaturen möglich ist [15-16]. Die dieser Methode zugrunde liegende Theorie ist heute unter dem Namen BET-Theorie bekannt [17].

Die heutigen Einsatzgebiete für Adsorbentien in der flüssigen Phase sind vielfältig und umfangreich. Anwendungsfelder sind, neben den klassischen verfahrenstechnischen Prozessen der chemischen- und pharmazeutischen Industrie, der Umweltsektor sowie die Trinkwasseraufbereitung und die Lebensmitteltechnologie [18]. Als Adsorbentien werden hierbei vor allem Zeolithe, Silicagel, Aluminiumoxid, Polymere und Aktivkohlen verwendet. Aktivkohlen haben hinsichtlich der Produktionsmengen und des Umsatzes die größte Bedeutung [19].

In der Nahrungsmittelindustrie ist die Verwendung von Aktivkohlen besonders bei der Herstellung von alkoholischen Getränken verbreitet [20]. Während des Gärprozesses kann es in Folge ungünstiger Vegetations- oder Erntebedingungen bei Weintrauben und anderen Früchten zur Bildung von Thion- und/oder Thiolverbindungen kommen. In den jeweiligen Endprodukten (Weine, Liköre und Edelbrände) verschlechtern diese Verbindungen die Gemacksnote. Durch eine Behandlung der Produkte mit entsprechenden Aktivkohlen ist eine Entfernung dieser unerwünschten Geschmacksstoffe in vielen Fällen möglich. Da die Entfernung von

Geschmacksstoffen jedoch unspezifisch ist, werden neben den unerwünschten Geschmacksstoffen auch wertvolle Aromastoffe entfernt.

Bei der Produktion von Bier wird Aktivkohle für die Reinigung der Rohstoffe (Wasser, Kohlenstoffdioxid) und für die Adsorption von phenolischen Nebenprodukten der Gärung verwendet [21].

Ein weiteres Einsatzgebiet für Aktivkohlen ist seit etwa 100 Jahren die Zuckerraffinerie. Bei der Herstellung von Weißzucker ist eine Entfernung von Dunkelstoffen (Karamell, Melanoidin und Polyphenolische Eisenkomplexe) zur Verbesserung des optischen Erscheinungsbildes erforderlich. Neben einer Veränderung der optischen Eigenschaften kommt es zu einer Verringerung der Viskosität des Sirups, was sich in einer beschleunigten Kristallisationsrate niederschlägt und somit die Weiterverarbeitung erleichtert. Neben Aktivkohlen gewinnen in diesem Industriezweig zunehmend Harze an Bedeutung [19, 22].

Zusammen mit speziellen Ton- und Lehmarten wird Aktivkohle zur Entfärbung von Ölen und Fetten eingesetzt. Im Mittelpunkt des Interesses steht die Entfernung von Chlorophyllderivaten. Diese Stoffe sind im Wesentlichen für die grüne Farbe von Pflanzen verantwortlich. Der Hauptbestandteil der verwendeten Adsorbentengemische ist Aktivkohle. Da es sich bei den für Lebensmittel verwendeten Ölen und Fetten um Naturprodukte handelt, deren Zusammensetzung erheblichen Schwankungen unterworfen ist, muss die Auswahl der Adsorbentien jeweils an die Erfordernisse der zu reinigenden Materialien angepasst werden. Problematisch ist hierbei, dass die Adsorption unselektiv ist und dass die Zusammenstellung der Adsorbentien nur anhand von empirischen Erfahrungswerten möglich ist [23, 24].

Zu den erfolgreichen Anwendungen der Flüssigphasenadsorption innerhalb der klassischen chemischen Verfahrenstechnik zählen die Entfernung des Inhibitors und Transportstabilisators 4-*tert*-Butylcatechol aus Ethylbenzen (Styrol) sowie die Adsorption von Peroxiden aus Acrylnitril mit Al_2O_3 [25-27]. Eine weitere Anwendung auf diesem Sektor ist die Trennung von Xylolisomeren, die wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von diversen Kunststoffen sind [28].

Auf Grund ihrer Fähigkeit, nicht nur organische Stoffe, sondern auch anorganische Verbindungen adsorbieren zu können, wird Aktivkohle in der Wassertechnologie zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Überdies findet sie bei der Entfernung von Schadstoffen aus Abwässern Verwendung.

Durch ihre polaren Oberflächengruppen (Hydroxylgruppen, Säureanhydride, Ketogruppen usw.) sind Aktivkohlen in der Lage, metallische Kationen durch Komplexierungsreaktionen

zu adsorbieren [29]. Die Anzahl an polaren, sauerstoffatomhaltigen Oberflächengruppen lässt sich durch Behandlung mit oxidierenden Reagenzien wie Wasserstoffperoxid und Salpetersäure erhöhen. Wichtige Schwermetallionen wie Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} und Hg^{2+} lassen sich dann adsorptiv aus wässrigen Lösungen entfernen [30-33].

Aufgrund verschiedenster Emissionen wie z.B. der Einsatz von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft oder die Elution aus alten Deponien für Hausmüll und Industrieabfälle sind in Deutschland mehr als 1000 verschiedene organische Verbindungen im Trinkwasser nachweisbar. Besonders problematisch sind Halogenkohlenwasserstoffe [34], Pestizidrückstände [35] und diverse phenolische Verbindungen [36]. Viele dieser Stoffe lassen sich mit Hilfe von Aktivkohlen gut entfernen. Es handelt sich hierbei um eine unselektiv verlaufende Mehrkomponentenadsorption.

1.3 Stand des Wissens

Im Gegensatz zur Rektifikation [37, 38] und zur Adsorption aus der Gasphase [39], wo bereits eine Vielzahl an Stoffdaten veröffentlicht wurde, wurden für die Adsorption aus der flüssigen Phase bisher nur wenige Stoffdaten publiziert. Innerhalb der Flüssigphasenadsorption gibt es zwei Hauptarbeitsgebiete bei denen Wasser immer in einer Form beteiligt ist. Das eine Arbeitsfeld ist die Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln. Umfassende Übersichtsartikel und Stoffdaten wurden von Basmadjian [40], Ruven [41], Joshi [42] sowie Valenzuela und Myers [43] publiziert. Der andere Schwerpunkt ist die Adsorption von organischen Molekülen aus Wasser. Dies ist für die Aufbereitung von Trinkwasser sowie für die Behandlung von Abwässern wichtig und spiegelt sich in der hohen Anzahl von Anwendungen wieder (siehe Kap. 1.2). In den hierzu erschienenen Publikationen wird in der Regel über Untersuchungen an eng umgrenzten Systemen verschiedener Adsorptive und Adsorbentien berichtet. Nachfolgend werden einige der wichtigsten Publikationen hierzu erörtert:

Bei Karanfil und Dastgheib findet sich eine ausführliche Untersuchung über die Entfernung von Trichlorethen aus Wasser mit verschiedenen Aktivkohlen, die durch unterschiedliche präparative Maßnahmen modifiziert wurden. Die Autoren zeigen, dass die Beladungen steigen, wenn die Adsorbentien einen hohen Anteil an Mikroporen mit einer Größe zwischen 0,5 und 0,8nm aufweisen und die Aktivkohlen einen geringen Anteil an hydrophilen Gruppen haben. Die Anzahl an polaren Gruppen wurde nicht direkt gemessen, sondern durch den Gehalt an O- und N-Atomen sowie den NaOH-Verbrauch beim Titrieren bestimmt [44].

Joshi et al. haben die Adsorption von 24 Phenolderivaten mit Chlor-, Methyl- und Methoxy-substituenden aus Wasser mit einer Aktivkohle untersucht und die Messwerte an die Freundlich-Gleichung angepasst. Bei mehrfachsubstituierten Isomeren zeigen sich, je nach Stellung der Substituenten zueinander, stark unterschiedliche Beladungen [45].

Le Cloirec hat zusammen mit seinen Mitarbeitern die Adsorption von 55 aromatischen Verbindungen aus Wasser untersucht. Den Schwerpunkt bildet die Variation der Substituenten [46]. Eine weitere Studie beschäftigt sich mit der Entfernung von Thiolan aus wässrigen Lösungen mit mehreren Adsorbentien [47].

Payne et al. berichten über die Möglichkeiten der regioselektiven Anlagerung von Methoxyphenol-, Kresol- und anderen Allylphenolisomeren auf polymeren Adsorbentien. Die Autoren zeigen hier, dass eine regioselektive Adsorption, in Abhängigkeit von den vorhandenen Substituenten, im Prinzip möglich ist [48].

Boyd untersuchte die Adsorption von 14 verschiedenen Phenolderivaten (Methyl-, Chlor- und Nitrosubstituenten) mit Hilfe von Lehmtonerde aus wässrigen Lösungen. Er zeigt, dass die Beladungen mit zunehmender Stärke des elektronenschiebenden Effekts der Substituenten ebenfalls zunehmen. Für meta- und parasubstituierte Derivate stellt er eine höhere Adsorption als für orthosubstituierte fest. Er schlägt neben den hydrophoben Wechselwirkungen noch die Wasserstoffbrückenbindung als wesentlichen Adsorptionsmechanismus vor [49].

Grant und King untersuchten die Gründe für die schwierige Desorption von phenolischen Stoffen mit elf verschiedenen Aktivkohlen. Sie kommen zu dem Ergebniss, dass je nach verwendeter Aktivkohle zwischen 10 und 20% des adsorbierten Phenols eine irreversible Reaktion mit den Oberflächengruppen eingehen und somit nicht mehr desorbiert werden können. Als Mechanismus für die Chemiesorption schlagen sie eine oxidative Kupplungsreaktion vor [50].

Eine Folge des geringen Umfangs an Stoffdaten ist, dass bis heute kein universelles, allgemeingültiges Vorhersagemodell zur Beschreibung des Prozesses verfügbar ist. In den letzten 25 Jahren wurden wie gezeigt wiederholt Messdaten zur Modellierung der Adsorption in der flüssigen Phase veröffentlicht. Allerdings liegt allen Modellrechnungen nur ein geringer Umfang an Messdaten zu Grunde. Einige der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet sollen nachfolgend vorgestellt werden:

Die Gruppe von Le Clorir et al. versuchte, für Phenolderivate (vorwiegend mit Alkyl- und/oder Chlorsubstituenten) in wässriger Lösung auf der Grundlage von molekularen Vernetzungsindizes (MCI) eine Korrelation zwischen Molekülstruktur und Moleküleigenschaften

herzustellen (QSPR), um die Adsorbierbarkeit vorhersagen zu können [46]. Das dieser Modellierung zu Grunde liegende Konzept der MCI wurde in den 70er Jahren von Milan Randić entwickelt und war das erste dieser Art [51, 52]. Hierbei werden die einzelnen Atomabstände innerhalb eines Moleküls und seine Verzweigkeit durch eine Zahlenmatrix beschrieben. Einen ähnlichen Ansatz verfolgten auch Nirmalakhandan und Speece [53].

Abe und Mitarbeiter haben die Beladungen von 93 aliphatischen Verbindungen auf einer Aktivkohle bei einer bestimmten Gleichgewichtskonzentration an eine Vielzahl von physikalischen Molekülparametern wie molare Masse, Polarität, molare Refraktion und molare Anziehungskraft angepasst. Bei dieser Berechnung wurden lediglich aliphatische Verbindungen verwendet [54].

Einen anderen Ansatz wählten Peukert et al. [55, 56]. Sie approximierten die Henrykoeffizienten der Adsorptionsisothermen für mehrere Stoffsysteme bei kleinen Konzentrationen mit Hilfe des COSMO-RS-Ansatzes unter Berücksichtigung der Hamaker-Konstante. Die Grundlagen dieser quantenchemischen Berechnungsmethode wurden von Klamt entwickelt [57, 58]. Mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wird ein Polaritätsprofil für die Moleküloberfläche berechnet. Dieses Profil wird dann verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Teilchen zu berechnen. Die ursprüngliche Anwendung von COSMO-RS war die Vorausberechnung von Flüssig-Dampf-Gleichgewichten.

Chitra und Govind haben ein Gruppenbeitragsmodell entwickelt, um die Freundlich-Parameter K und n für Adsorptionsisothermen abschätzen zu können. Es wird ein thermodynamisches Modell verwendet, das von einer idealen flüssigen Phase ausgeht. Die Gruppenbeiträge berücksichtigen Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel sowie zwischen Adsorptiv und Adsorbens. Die Vorhersagemöglichkeiten sind jedoch limitiert, da in diesem Modell keine aromatischen Verbindungen implementiert sind [59].

Die umfangreichsten Arbeiten stammen von Ulbig et al. [60-62]. Mit Hilfe eines UNIFAC-ähnlichen Gruppenbeitragsmodells wird auf Basis der Theorie der Adsorbat-Feststoff-Lösung (ASST) der Oberflächenexzess für binäre Gemische als Funktion des Molenbruchs in der flüssigen Mischung vorhergesagt. Die ASST ermöglicht die Behandlung des Adsorbats als eine eigenständige Phase, die mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht, mit dem üblichen thermodynamischen Formalismus. In das Modell wurden die Messdaten von verzweigten und unverzweigten Alkanen und Alkoholen implementiert. Es wurden vier unterschiedliche Aktivkohlen verwendet, deren Eigenschaften durch Boehm-Titrationen bestimmt wurden [63, 64].

Ein aktuelles Problem ist die Entfernung von phenolischen Transportstabilisatoren wie etwa 4-Methoxyphenol aus Acrylaten und aus Methacrylaten. Während die zugesetzten Inhibitoren bei der Lagerung und dem Transport dieser Monomere eine ungewollte Reaktion verhindern, stören sie bei der Weiterverarbeitung. Bei diesem Schritt sind dann hohe Mengen an Radikalstartern wie beispielsweise AIBN (Azoisobutyronitril) notwendig, um die gewünschte Reaktion initiieren zu können.

1.4 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit soll das Verständnis für die einzelnen Prozesse, die bei der Flüssigphasenadsorption ablaufen, vertieft werden. Dabei sollen die verschiedenen Einflussfaktoren auf den Prozess identifiziert und bewertet werden. Hierzu soll eine hinreichend große Anzahl an Stoffsystemen hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens systematisch untersucht werden.

Das hierzu notwendige Arbeitsprogramm beinhaltet die folgenden Schritte:

- Zuerst muss ein Messverfahren entwickelt werden, das die Messung von Adsorptionsisothermen im Gleichgewichtszustand erlaubt.
- Durch umfangreiche Experimente soll der Zusammenhang zwischen den chemischen Strukturen von Lösungsmittel- und Adsorptivmolekülen und dem Adsorptionsverhalten dieser Stoffe erforscht werden. Hierzu sollen die funktionellen Gruppen dieser organischen Stoffe systematisch variiert werden.
- Zur Organisation von Stoffdaten und Messwerten soll eine Datenbank erstellt werden. Damit wird die zielgerichtete und systematische Planung, Durchführung und Auswertung der Experimente erleichtert.
- Im letzten Schritt soll ein empirisches Vorhersagemodell entwickelt werden, mit dem die Vorausberechnung von Adsorptionsgleichgewichten von Stoffsystemen, die den untersuchten Systemen ähnlich sind, möglich ist. Die generierten Messdaten sollen hierbei die Basis bilden.

An die durchzuführenden Arbeiten werden die folgenden Randbedingungen gestellt:

- Als Adsorbentien werden Aktivkohlen eingesetzt, da sie die am häufigsten eingesetzten Adsorbentien sind.
- Als Adsorptive werden Phenolderivate verwendet, weil phenolische Verbindungen für viele Anwendungen in der chemischen Industrie eingesetzt werden oder als Schadstoffe entstehen.
- Als Lösungsmittel sollen häufig eingesetzte sauerstoffatomhaltige Lösungsmittel eingesetzt werden.

- Da der Einfluss der Temperatur bei der Adsorption in der flüssigen Phase wesentlich geringer als bei der Adsorption in der Gasphase ist, soll ausschließlich bei 20°C gearbeitet werden. Diese Temperatur ist zweckmässig und innerhalb technischer Prozesse einfach zu realisieren.
- Da die Flüssigphasenadsorption ein Feinreinigungsverfahren ist, beschränken sich die Untersuchung auf den Spurenbereich von 5mg/L bis 500mg/L.

2 Grundlagen

2.1 Definitionen und thermodynamische Grundlagen

Unter dem Begriff Adsorption versteht man die Anlagerung eines Teilchens (*Adsorptiv*) auf der Oberfläche eines Festkörpers (*Adsorbens*) aus einer fluiden Phase heraus.

Das Wort Adsorption kann aus den beiden lateinischen Begriffen *ad* (= an, zu, nach) und *sorbere* (= in sich verschlingen) abgeleitet werden. Den entgegengesetzten Prozess, nämlich den Übergang eines auf einem Festkörper angelagerten Teilchens in eine fluide Phase nennt man Desorption. In Abb. 2.1 wird der Prozess der Adsorption illustriert. Dargestellt wird die Adsorption von in Wasser gelösten Benzenmolekülen in den Schlitzporen einer Aktivkohle.

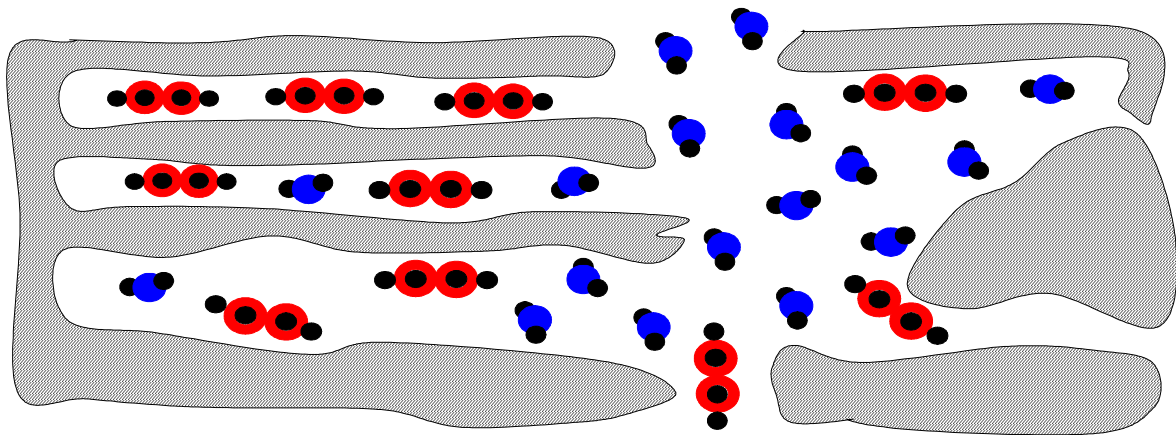


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der Adsorption von Benzen aus einer wässrigen Lösung auf der inneren Oberfläche einer Aktivkohle.

Ein Teilchen wird dann adsorbiert, wenn die Interaktion zwischen Adsorptiv und Adsorbens stark genug ist, um der natürlichen molekularen Bewegung des Teilchens entgegen zu wirken. Bei der Adsorption eines Teilchens muss zwischen *Physisorption* und *Chemisorption* unterschieden werden. Im Fall einer Physisorption treten relativ geringe molare Adsorptionseenthalpien ($\Delta h_{Ads} \leq 50 \text{ kJ/mol}$) auf, da die Bindung durch *Van-der-Waals-Wechselwirkungen* zustande kommt. Bei einer Chemisorption treten deutlich höhere molare Adsorptionseenthalpien auf ($\Delta h_{Ads} \geq 50 \text{ kJ/mol}$), weil die Bindung durch die Bildung von kovalenten Molekülbindungen zwischen Adsorptiv und Adsorbens entsteht. Wenn die Adsorption durch Physisorption zustande kommt, ist im Gegensatz zur Chemisorption eine Mehrschichtadsorption möglich. Im Rahmen dieser Arbeit ist ausschließlich die Physisorption von Bedeutung.

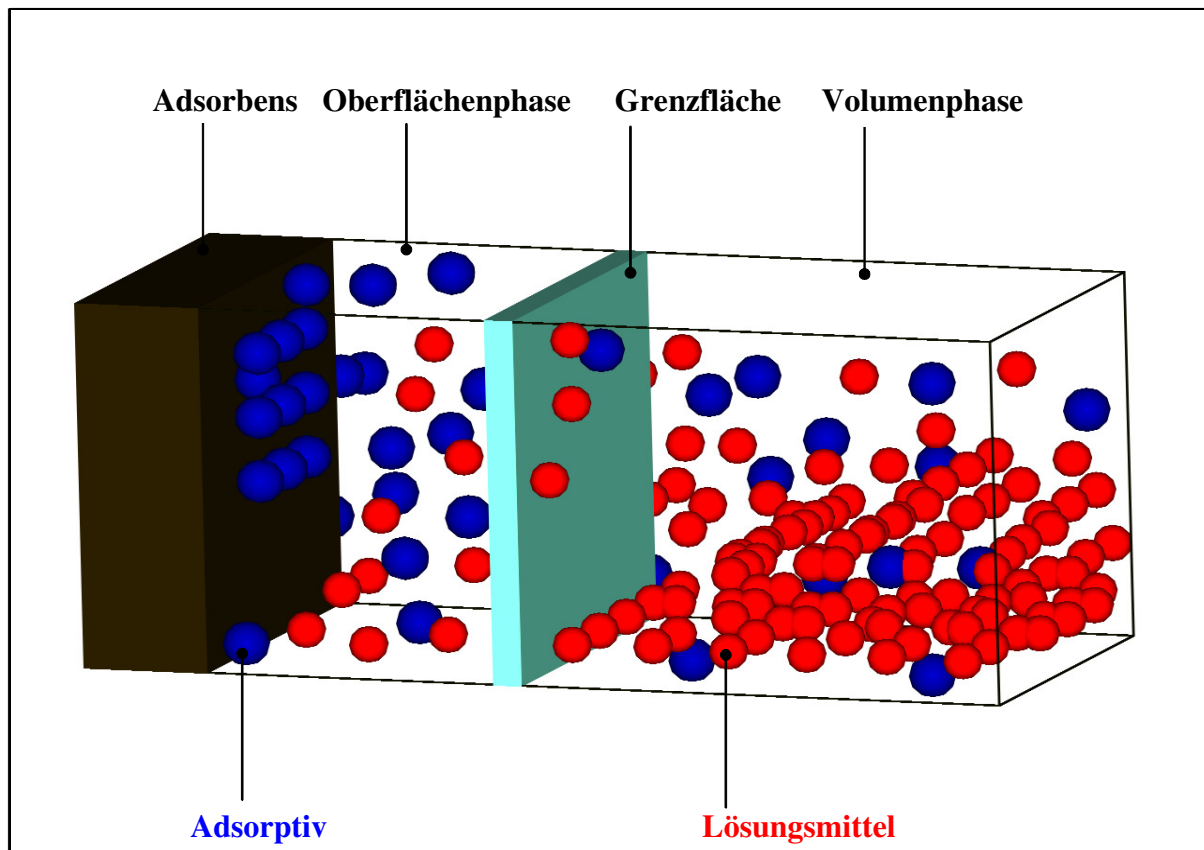


Abb. 2.2: Phasengebiete bei der Flüssigphasenadsorption. Dargestellt sind die Konzentrationen von Adsorptiv und Lösungsmittelmolekülen in der Oberflächenphase und der Volumenphase.

Die Trennung von Stoffgemischen in thermischen Trennverfahren basiert auf der Verteilung der Komponenten zwischen mehreren Phasen mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung, die infolge einer Gleichgewichtseinstellung stattfindet. So existieren auch bei der Flüssigphasenadsorption zwei Phasen, nämlich die *surface phase* und die *bulk phase* (siehe Abb. 2.2). Die bulk phase ist die Volumenphase der Flüssigkeit. Sie besteht aus Lösungsmittelmolekülen und aus Adsorptivmolekülen. Wenn die Adsorption zur Feinreinigung des Lösungsmittels verwendet wird, dann besteht die bulk phase überwiegend aus Lösungsmittelmolekülen.

Die surface phase ist die Oberflächenphase des Adsorbens. Hier reichern sich Adsorptivmoleküle viel stärker als Lösungsmittelmoleküle an, was zur Verarmung der bulk phase an Adsorptiv während der Adsorption führt und letztlich die Trennung der Stoffe ermöglicht. Adsorptivmoleküle, die sich in der Oberflächenphase befinden, werden auch als Adsorpt bezeichnet.

Zwischen den beiden Phasen befindet sich eine Grenzfläche, die die Phasen voneinander trennt. Die Charakterisierung dieser Grenzfläche ist in verschiedener Hinsicht schwierig. Zum einen kann keine verlässliche Aussage über ihre Größe und ihre Gestalt getroffen werden. Zum anderen ist es nicht möglich, den Verlauf der Konzentration an Adsorptiv i innerhalb

dieser Schicht zu messen. Als gesichert betrachtet werden kann, dass sie stark inhomogen ist, ihre Dicke nur wenige Molekülschichten beträgt und sie die Konzentrationsunterschiede der beiden Phasen gegeneinander abgrenzen muss.

Während die Konzentrationen der beteiligten Spezies in der Volumenphase messtechnisch ohne größere Probleme zugänglich sind, ist eine direkte Messung der Konzentrationen bzw. der Molenbrüche in der Oberflächenphase nicht möglich. Die auf das Adsorbens übergegangene Stoffmenge an Adsorptiv n_i^s ist nur durch Bilanzierung der Konzentrationen in der Bulkphase vor und nach der Adsorption zugänglich. Es gilt:

$$\begin{aligned} n^{b,0} x_i^{b,0} &= n^b x_i^b + n_i^s \\ n^{b,0} x_i^{b,0} &= n^{b,0} x_i^b + n_i^s + (n^b - n^{b,0}) x_i^b \\ n_i^s &= n^{b,0} (x_i^{b,0} - x_i^b) - (n^b - n^{b,0}) x_i^b \end{aligned} \quad (2.1)$$

Messbar sind die Gesamtstoffmenge in der Bulkphase vor der Adsorption $n^{b,0}$ und die Differenz der Konzentrationen des Stoffes i in der Bulkphase vor der Adsorption und im Gleichgewicht $x_i^{b,0} - x_i^b$. Damit ist der erste Summand in Gleichung (2.1) experimentell zugänglich. Diesen Term, bezogen auf die Masse des Adsorbens m_0 , bezeichnet man als reduzierten Adsorptionsexzess Γ_i^e [65].

In binären Systemen mit sehr geringer Konzentration x_i^b kann der zweite Summand vernachlässigt werden. In diesem Fall entspricht der Adsorptionsexzess in guter Näherung der adsorbierten Stoffmenge. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme sind auf einen Konzentrationsbereich von $x_i^b < 10^{-3}$ beschränkt. Daher wird in dieser Arbeit immer von der adsorbierten Stoffmenge gesprochen.

Mit Hilfe der klassischen Mischphasenthermodynamik kann der Gleichgewichtszustand durch die Bedingungen

$$\begin{aligned} T^s &= T^b \\ p^s &= p^b \\ \mu_i^s(T, p, x_i^s) &= \mu_i^b(T, p, x_i^b) \end{aligned} \quad (2.2)$$

beschrieben werden. Im Gleichgewichtszustand sind die Temperatur, der Druck und das chemischen Potential eines Adsorptivs in beiden Phasen gleich. Die Auswertung von Gleichung (2.2) liefert eine Gleichgewichtsbeziehung zur Berechnung der Konzentration in der adsorbierten Phase x_i^s :

$$\begin{aligned}\mu_{0i}^b(T, p^0, x_i^b = 1) + RT \ln(x_i^b \gamma_i^b) &= \mu_{0i}^s(T, p^0, x_i^s = 1) + RT \ln(x_i^s \gamma_i^s) \\ x_i^b \gamma_i^b &= x_i^s \gamma_i^s \exp\left(-\frac{\mu_{0i}^b(T, p^0, x_i^b = 1) - \mu_{0i}^s(T, p^0, x_i^s = 1)}{RT}\right) = x_i^s \gamma_i^s H_{i,Ad}(T, p^0)\end{aligned}\tag{2.3}$$

Die Differenz zwischen den chemischen Potentialen der Adsorptive in der Bulk- und in der Adsorbatphase könnte zusammen mit den Wechselwirkungsparametern des Aktivitätskoeffizientenmodells an Isothermendaten angepasst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird allerdings die adsorbierte Phase nicht näher untersucht.

2.2 Isothermengleichungen

Adsorptionsisothermen lassen sich hinsichtlich ihres Verlaufs charakterisieren und in verschiedene Typen einteilen. Von Brunauer, Emmet und Teller wurden sechs unterschiedliche Typen vorgeschlagen [66], die inzwischen Einzug in technische Normen gefunden haben [67]. Sie werden in Abb. 2.3 wiedergeben. In den einzelnen Abbildungen wird jeweils die Beladung gegen den Relativdruck aufgetragen.

Bei Isothermen von Typ I steigt die Beladung bereits bei sehr tiefen Drücken steil an. Innerhalb eines kurzen Übergangsbereichs flacht sie schnell ab und bildet dann ein Plateau. Isothermen dieser Art sind für mikroporöse Adsorbentien typisch. Der Verlauf lässt sich gut mit der Langmuir-Isotherme (siehe Kap. 2.2) beschreiben. Bei den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen Flüssigphasenisothermen handelt es sich ausschließlich um Isothermen dieses Typs.

Bei Typ II tritt nach einem kurzen Zwischenplateau, sobald bald eine kritische Konzentration erreicht ist, Mehrschichtadsorption ein, die dann mit zunehmendem Druck in eine Kondensation übergeht. Isothermenverläufe dieser Art lassen sich mit Hilfe der BET-Gleichung (siehe Kap. 2.2) gut beschreiben.

Der funktionelle Zusammenhang zwischen Beladung und Druck lässt sich bei Typ III durch eine Potenzfunktion charakterisieren. Hierbei muss der Exponent größer als 1 sein.

Bei den beiden Typen IV und V tritt zwischen Ad- und Desorptionsisotherme Hysterese auf. Der Grund hierfür ist Kapillarkondensation.

Einen wellenförmigen Verlauf mit mehreren Zwischenplateaus haben Isothermen von Typ VI.

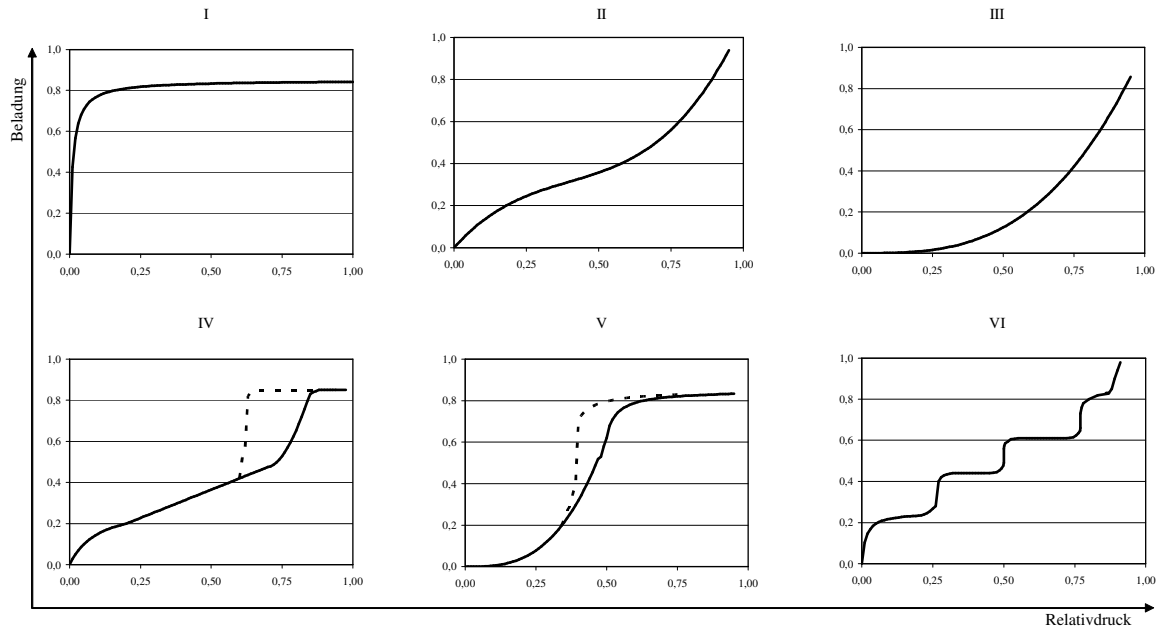


Abb. 2.3.: Klassifizierung von Isothermen [66, 67]. Die bei Typ IV und Typ V auftretenden Desorptionsisothermen werden als gestrichelte Linien dargestellt.

Ein spezielles Klassifizierungskonzept für Isothermen in der Flüssigphasenadsorption wurde von Schay und Nagy entwickelt [68]. Das Konzept beschreibt den Verlauf der Exzessbeladung einer binären Mischung über den gesamten Konzentrationsbereich und ist daher für diese Arbeit, in der ausschließlich verdünnte Systeme untersucht werden, weniger geeignet.

Zur Beschreibung der Zusammenhänge zwischen der Adsorptivkonzentration in der fluiden Phase und der Beladung des mit ihr im Gleichgewicht stehenden Adsorbens existieren mehrere Isothermengleichungen, die sich in der Praxis bewährt haben [66, 69]. Die wichtigsten werden im Folgenden vorgestellt:

Unter den Annahmen, dass sich bei der Adsorption von Adsorpt-Molekülen auf dem Adsorbens eine Monoschicht ausbildet, alle Adsorptionsplätze energetisch gleichwertig sind und keine Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt-Molekülen auftreten, leitete Langmuir die nach ihm benannte Gleichung

$$q_{eq}(c_{eq}) = \frac{q_{mon} b c_{eq}}{1 + b c_{eq}} \quad (2.4)$$

für die Adsorption in der Gasphase her [17]. Diese Gleichung basiert auf dem kinetischen Ansatz, dass im Gleichgewichtszustand Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich sind. Der Parameter q_{mon} beschreibt die Beladung des Adsorbens, wenn es vollständig mit einer Monoschichtlage bedeckt ist. Der andere Parameter b entsteht bei der Herleitung der Gleichung durch die Zusammenfassung von mehreren Größen. Große Zahlenwerte für b be-

deuten, dass bereits bei niedrigen Drücken (bzw. Konzentrationen) hohe Beladungen erreicht werden.

Die Nichtberücksichtigung von Mehrschichtadsorption und der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen schränkt die Anwendungsmöglichkeiten von Gl. (2.4) allerdings ein. Die Langmuir-Gleichung wird auch für die Beschreibung von Gleichgewichtsisothermen für die Flüssigphasenadsorption häufig verwendet.

Gl. (2.4) ist die erste Gleichung für die Adsorption, die theoretisch herleitet wurde. Viele später vorgeschlagene Gleichungen basieren entweder konzeptionell oder strukturell auf dieser Gleichung.

Von ähnlicher Bedeutung ist die Freundlich-Gleichung [9, 70]

$$q_{eq}(c_{eq}) = K c_{eq}^n \quad (2.5)$$

Gleichung (2.5) besitzt keine thermodynamische Verankerung, sondern ist rein empirisch. Die Approximation von Messdaten an diese Gleichung gelingt jedoch in vielen Fällen hervorragend. Besonders geeignet ist sie zur Beschreibung der Adsorption im Spurenbereich. Problematisch ist die Verwendung im oberen Konzentrationsbereich, da hier das vielfach auftretende Plateau nicht oder nur schlecht abgebildet werden kann [71, 72]. Die tatsächlich vorhandenen Beladungen werden überschätzt. Im unteren Konzentrationsbereich gelingt die Wiedergabe der Messwerte mit deutlich größerer Präzision.

Eine Erweiterung der Langmuir-Gleichung auf die Mehrschichtadsorption bildet die BET-Gleichung. Sie wurde von Brunauer, Emmet und Teller hergeleitet [17]. In linearer Form lautet sie:

$$\frac{(p/p_0)}{n_{Ges}(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_{mono}C} + \frac{C-1}{n_{mono}C}(p/p_0). \quad (2.6)$$

Die BET-Gleichung (2.6) berücksichtigt, dass sich die Wechselwirkungen zwischen der ersten Schicht von Adsorptmolekülen mit der Adsorbensoberfläche von den Wechselwirkungen der anderen Schichten unterscheiden. Die Unterschiede zwischen den Adsorptionsenthalpien werden durch den empirischen Parameter C beschrieben. Es gilt:

$$C = e^{\frac{h_1 - h_2}{RT}}. \quad (2.7)$$

Ein weiterer empirischer Ansatz zur Beschreibung von Adsorptionsgleichgewichten wurde von Toth vorgeschlagen [73 - 75]. Er lautet:

$$\Theta = \frac{K_T p}{\left[1 + (K_T p)^t\right]^{1/t}}. \quad (2.8)$$

Hierbei ist:

$$\Theta = \frac{q}{q_{mon}}. \quad (2.9)$$

Gleichung (2.8) ist eine Dreiparametergleichung. Sie ist eine Erweiterung der Langmuir-Gleichung, weil sie die gleiche Struktur und die gleichen empirischen Parameter enthält. Als dritter Parameter wird in Gl. (2.10) noch die Größe t verwendet. Für den Fall $t = 1$ geht (2.8) in die Langmuir-Gleichung über.

Bedingt durch den dritten Parameter gelingt die Approximation von Messdaten mit der Toth-Gleichung im oberen und im unteren Konzentrationsbereich sehr gut [73, 74]. Gl. (2.8) wird für die Flüssigphasenadsorption eingesetzt [74]. Eine Interpretation der Zahlenwerte für die jeweiligen Parameter ist allerdings nicht möglich. Schon eine geringfügige Änderung bei den Messwerten führt zu stark voneinander anweichenden Parametern, die aber, als ein zusammengehöriger Satz betrachtet, die präzise Beschreibung der Messpunkte gewährleisten [74].

In der Literatur sind noch weitere Gleichungen für Adsorptionsisothermen zu finden, auf deren Diskussion aber hier verzichtet wird, da sie in dieser Arbeit nicht verwendet werden [10, 75].

2.3 Eigenschaften der eingesetzten chemischen Verbindungen

Die Auswahl der eingesetzten Adsorptive und Lösungsmittel erfolgte systematisch. Durch eine gezielte Variation der Komponenten der untersuchten Stoffsysteme sollte der Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur einer Substanz und ihrem Adsorptionsverhalten erforscht werden. Die wesentlichen Einflussfaktoren sind die π -Elektronendichte, die Polarität und die sterische Komplexität der beteiligten Spezies. Diese molekularen Eigenschaften werden durch die funktionellen Gruppen der Stoffe geprägt. Nachfolgend werden die wichtigsten funktionellen Elemente von Molekülen und die hieraus resultierenden Eigenschaften erörtert [76, 77].

2.3.1 Einfach- und Mehrfachbindungen

Moleküle bestehen aus Atomen, die miteinander durch eine kovalente Bindung verknüpft sind. Eine Bindung entsteht durch die Überlappung von zwei einfach besetzten Atomorbitalen

zu einem doppelt- und somit zu einem vollbesetzten Molekülorbital. Eine kovalente Atombindung zwischen zwei Nichtwasserstoffatomen entsteht häufig durch die Überlappung von zwei sp^3 -Hybridorbitalen und wird als σ -Bindung bezeichnet. Eine andere Form der σ -Bindung ist die Überlappung des $s1$ -Orbitals eines H-Atoms mit einem sp^3 -Orbital eines Nichtwasserstoffatoms. Eine σ -Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen ist schwer polarisierbar und daher besonders stabil, weil sie eine homogene Elektronenverteilung hat.

Bei einer σ -Bindung zwischen sp^2 -hybridisierten Atomen treten die nicht an dieser Bindung beteiligten p-Orbitale ebenfalls miteinander in Wechselwirkung. Da die p-Orbitale senkrecht zur Molekülebene stehen, können sie sich nicht gegenseitig durchdringen, wie es bei einer σ -Bindung der Fall wäre. Es findet eine radiale Wechselwirkung statt, die zur Bildung eines neuen Molekülorbitals und somit zu einer π -Bindung führt. Es hat eine gekrümmte Form und eine Knotenfläche. Hierdurch ist es zweiteilig.

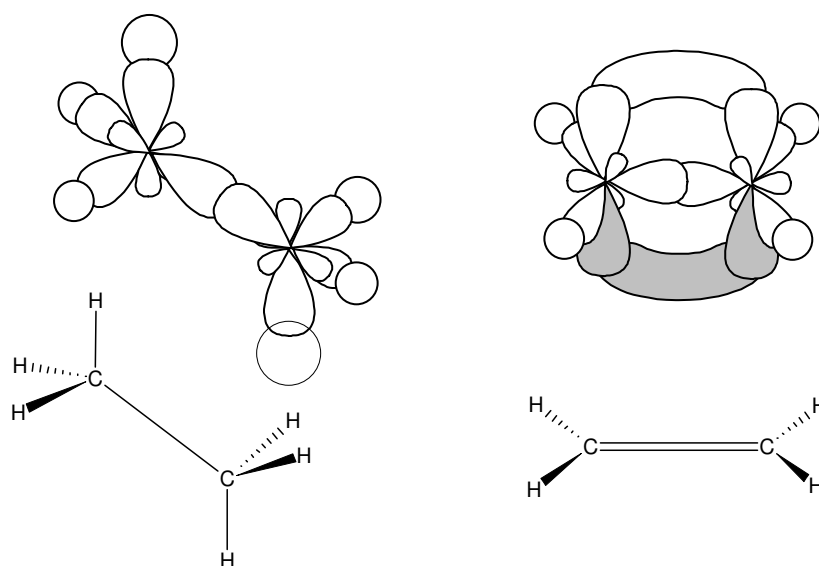


Abb. 2.4: Atombindungen von Molekülen durch Orbitalüberlagerung [76].

Die Unterschiede zwischen einer σ -Bindung und π -Bindung werden in Abb. 2.4 am Beispiel von Ethan (C_2H_6) und Ethen (C_2H_4) veranschaulicht. Man erkennt, dass die beiden Kohlenstoffatome von Ethan jeweils vier σ -Bindungen zu ihren tetraedrisch angeordneten Nachbaratomen haben. Die C-Atome von Ethen bilden je drei σ -Bindungen zu ihren Nachatomen aus, die trigonal planar angeordnet sind. Zusätzlich sind die beiden Kohlenstoffatome durch eine π -Bindung verbunden, die leicht zugänglich und somit instabiler als die σ -Bindung ist.

2.3.2 Aromaten

Unter aromatischen Verbindungen versteht man eine große Anzahl von Stoffklassen mit besonderen Eigenschaften, die sich von Benzen ableiten. Benzen besteht aus sechs planaren, sp^2 -hybridisierten, hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen. Aufgrund der cyclischen Anordnung der drei konjugierten Doppelbindungen kommt es zu einer Resonanzstabilisierung des Systems und zu einer Delokalisierung der Elektronen. Dies wird in Abb. 2.5 veranschaulicht. Aromatische Verbindungen liegen vor, wenn die Gesamtzahl der π -Elektronen sich mit der Formel $(2 + 4n)$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$ beschreiben lässt. Diese Formel wurde von E. Hückel in den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts abgeleitet [78]. Aufgrund der Resonanzstabilisierung sind aromatische Verbindungen chemisch stabiler und reaktionsträger als vergleichbare nicht aromatische Spezies. Aufgrund der planaren Struktur von aromatischen Verbindungen befinden sich sowohl oberhalb wie unterhalb der Molekülebene leichtzugängliche π -Elektronenwolken, die einfach mit den π -Elektronen in anderen planaren Schichten, wie beispielsweise Graphitschichten oder Schlitzporen von Aktivkohlen in Wechselwirkung treten können.

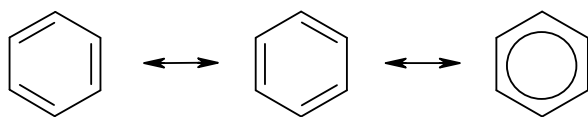


Abb. 2.5: Resonanzstabilisierung von Benzen [77].

Durch Seitengruppen (Substituenten) kann die π -Elektronendichte des aromatischen Rings gezielt verändert werden. Die Effekte der Substituenten lassen sich nach ihrer Wirkung und nach ihrem Ursprung einteilen. Je nachdem, ob die Substituenten die Elektronendichte erhöhen oder absenken, spricht man von elektronenspendenden ((+)-Effekt) oder elektronenziehenden Gruppen ((-)-Effekt). Diese Effekte werden sowohl durch Elektroneninduktion (I-Effekt) als auch durch mesomere Resonanzstabilisierungen (M-Effekt) hervorgerufen. Ein Substituent übt immer einen I-Effekt aus. M-Effekte werden von Gruppen ausgelöst, die über ein sp^2 -hybridisiertes C-Atom oder ein Heteroatom wie z. B. O direkt an den Ring gebunden sind.

Der induktive Effekt resultiert aus den elektronischen Eigenschaften des Atoms der Seitengruppe, mit dem der Substituent an das aromatische System gebunden ist. Wenn die Elektronegativität des Substituenten höher ist als die des aromatischen C-Atoms, tritt der (-)-I-Effekt ein. Dies ist vor allem bei Carboxylgruppen, Sulfonylgruppen und Halogenatomen der Fall.

Bei anderen Vorzeichenverhältnissen spricht man vom (+)-I-Effekt, der vor allem bei Alkylsubstituenten auftritt.

Der Effekt der mesomeren Resonanzstabilisierung durch eine Methoxygruppe wird in Abbildung 2.6 gezeigt [78]. Die Abbildung zeigt vier verschiedene Resonanzformeln, die energetisch sinnvoll sind. Außerdem zeigt die Abbildung die delokalisierte negative Ladung auf den Kohlenstoffatomen, die zu einer deutlichen Erhöhung der Elektronendichte des Rings führt. Gleichzeitig kommt es zu einer Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems bis zum Sauerstoffatom.

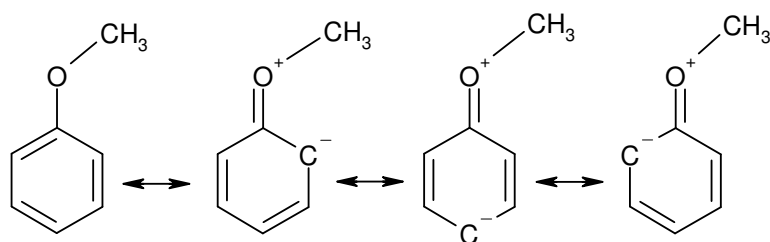


Abb. 2.6: Mesomere Resonanzstabilisierung des aromatischen Rings durch eine Methoxygruppe [77].

Beispiel für Substituenten mit starken (+)-M-Effekt sind Hydroxygruppen, Phenoletter und Amine. Eine gegenteilige Wirkung haben Nitro-, Cyano- und Carboxylgruppen.

2.3.3 Homologe Reihen

Als homologe Reihe bezeichnet man die Moleküle einer Stoffklasse, die sich lediglich durch die Anzahl ihrer CH_2 -Gruppen (Methylengruppen) unterscheiden. Da die Elektronegativitäten von Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen mit Werten von 2,1 bzw. 2,5 (Pauling-Skala) ähnlich sind, ist die Polarität der Bindung zwischen den beiden Atomen gering [79]. Aus diesem Grund sind die aliphatischen Methylengruppen unpolar. Die Wechselwirkungen zwischen CH_2 -Gruppen und ihrer Umgebung basieren somit ausschließlich auf Van-der-Waals-Kräften. Somit sinkt die Polarität innerhalb einer Stoffklasse mit zunehmender Länge der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette. Bei polaren Stoffklassen, wie beispielsweise den Alkoholen, ändern sich somit auch die Eigenschaften signifikant. Bei Methanol (CH_3OH) ist der polare Charakter stark ausgeprägt. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) und 1-Propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) sind ambivalent. Bei 1-Oktanol ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$) überwiegen die unpolaren Eigenschaften.

2.3.4 Molekülaufbau und sterische Komplexität

Bedingt durch ihre sp^3 -Hybridisierung bilden Kohlenstoffatome vier gleichmäßige Bindungen zu ihren Nachbaratomen aus. Da sich die Elektronenhüllen der Bindungspartner gegenseitig

abstoßen, ordnen sich die Bindungen räumlich so zueinander an, dass der größtmögliche Abstand erzielt wird. Dies wird durch eine tetraederischen Anordnung erreicht.

Bei unverzweigten Kohlenwasserstoffen befinden sich alle C-Atome sowie jeweils ein endständiges H-Atom in einer Ebene. Die restlichen H-Atome sind gleichmäßig an beiden Seiten ober- und unterhalb der Kette angeordnet. Die Form eines linearen Alkans entspricht daher in guter Näherung der Geometrie eines Quaders, der an seinen Kanten abgerundet ist. Sind in diese Struktur O-Atome integriert, so wie es bei Ethern und primären Alkoholen der Fall ist, ändert sich die Geometrie dieser Moleküle im Vergleich zu den Alkanen nur marginal, weil die O-Atome die gleichen Bindungswinkel und annähernd die gleiche Atomgröße haben.

Wenn innerhalb eines Moleküls H-Atome durch andere Atome ersetzt sind (einzige Ausnahme: Fluor), vergrößert sich der Querschnitt der Verbindung signifikant. Bei einem Molekül mit zwei Resten ist zu unterscheiden, ob die Reste sich am gleichen C-Atom oder an verschiedenen C-Atomen befinden. Im ersteren Fall ist der relative Raumbedarf der Verbindung höher und man spricht von einem quartären C-Atom.

Treten in einem Molekül sp^2 -hybridisierte C-Atome auf, so ist die hiermit verbundene Geometrieänderung stark von den Nachbaratomen und der Konfiguration dieser Atome abhängig. So ändert sich bei *trans*-Olefinen das räumliche Erscheinungsbild nur geringfügig, während es bei *cis*-Olefinen und geminalen Alkenen zu einer Erhöhung des Molekülquerschnitts kommt. Eine heteroatome O=C-Doppelbindung, wie sie beispielsweise in Ketonen und Estern auftritt, zieht ebenfalls eine Erhöhung des Platzbedarfs nach sich, der allerdings geringer als bei sekundären Alkoholen ist.

Für den Raumbedarf von Aromaten sind insbesondere *tert.*-Butylgruppen von Bedeutung, da ihre drei Methylgruppen nahezu senkrecht zur Molekülebene stehen und ihnen somit die Funktion eines Abstandhalters zukommt.

2.3.5 Funktionelle Gruppen

Durch funktionelle Gruppen erhalten organische Moleküle ihre charakteristischen Eigenschaften. Sie bestimmen die Geometrie, die Polarität, die π -Elektronendichte und chemische Reaktivität der jeweiligen Verbindung. Die innerhalb dieser Arbeit eingesetzten funktionellen Gruppen werden in Tab. 2.1 zusammen mit ihren Eigenschaften aufgeführt.

Tab. 2.1: Funktionelle Gruppen und ihre Eigenschaften.

Name	Struktur	Einsatz	π -Elektronendichte	Polarität	Sterischer Anspruch
Wasser	H-O-H	Lsm.	0	Sehr hoch	Niedrig
Alkane	C _n H _{2n+2}	Lsm.	0	Niedrig	Normal
Alkohole(primär)	R-CH ₂ -OH	Lsm.	0	Hoch	Normal
Alkohole(sekundär)	R-CH(OH)-R'	Lsm.	0	Hoch	Mittel
Alkohole(mehrfach)	HO-R-OH	Lsm.	Hoch	Mittel	Mittel
Ketone	R-(C=O)-R'	Lsm.	Mittel	Mittel	Mittel
Ester(linear)	R-CO ₂ -R'	Lsm.	Mittel	Mittel	Mittel
Ester(verzweigt)	R ₂ -CH-CO ₂ -R'	Lsm.	Mittel	Mittel	Gehoben
Methacrylate	C=CR-CO ₂ -R'	Lsm.	Gehoben	Mittel	Gehoben
Nitrile	R-C≡N	Lsm.	Gehoben	Hoch	Normal
Aromat	C ₆ H ₆	Ads.	Hoch	Niedrig	Mittel
Hydroxyl	-OH	Ads.	(+)-M-Effekt	Hoch	Niedrig
<i>tert</i> -Butyl	C(CH ₃) ₃	Ads.	(+)-I-Effekt	Niedrig	Hoch
Methoxy	-OCH ₃	Ads.	(+)-M-Effekt	Mittel	Niedrig
Methyl	-CH ₃	Ads.	(+)-I-Effekt	Niedrig	Niedrig
Benzylalkohol	-CH ₂ -OH	Ads.	(+)-I-Effekt	Hoch	Niedrig

2.4 Physikalisch-chemische Einflussparameter

2.4.1 Polarität von Molekülen

Da der Begriff *Polarität* im Zuge der Diskussion der Ergebnisse innerhalb dieser Arbeit häufig verwendet wird, soll er an dieser Stelle erörtert werden. Unter Polarität in einer chemischen Verbindung versteht man das Maß der Ladungstrennung über das gesamte Molekül. Unter der Polarität einer kovalenten Bindung versteht man das Maß der Ladungstrennung zwischen den beiden Atomen dieser Bindung.

Dipolmomente können aus Atomabständen und Partialladungen errechnet werden. Eine direkte Messung ist nicht möglich. Mit Hilfe der Debye-Gleichung

$$P_m = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (2.10)$$

ist jedoch die Berechnung der molaren Polarisierbarkeit P_m durch eine Messung der makroskopisch zugänglichen Dielektrizitätskonstante ϵ_r möglich [80]. Unter geeigneten An-

nahmen für das Verhältnis zwischen der Polarisierbarkeit α und dem permanenten Dipolmoment μ lässt sich daraus das permanente Dipolmoment abschätzen.

Wenn das chemische Verhalten eines Moleküls (z.B. Löslichkeit in verschiedenen Stoffen, chemisches Reaktionsverhalten) beurteilt werden soll, reicht die Angabe der Gesamtpolarität aber nicht aus. Beispielsweise ergibt sich für alle rotationssymmetrischen Moleküle der Wert 0. Dies gilt etwa für 1,2-Ethandiol, das damit kein Dipolmoment hat. 1,2-Ethandiol ist aber in „polaren“ Lösungsmitteln (d.h. in Lösungsmitteln mit permanentem Dipolmoment), wie z.B. Wasser, sehr gut löslich und zeigt das Reaktionsverhalten polarer Substanzen [76]. In dieser Arbeit wird vielmehr davon ausgegangen, dass das Verhalten und die Eigenschaften eines Moleküls die Summe der Eigenschaften seiner einzelnen Inkremente sind. Aus diesem Grund wird für die Betrachtungen innerhalb dieser Arbeit nicht das vektorielle Gesamtdipolmoment zur Diskussion der Adsorptionseigenschaften verwendet, sondern es werden die Polaritätsunterschiede zwischen den einzelnen funktionellen Einheiten in Form von Polaritätsinkrementen betrachtet (siehe hierzu Kap. 4.2.4.).

Je größer die Differenz der Elektronegativitäten der beiden Atomen ist, desto höher ist die Ladungstrennung und desto stärker die Polarität der Bindung [77]. Als ein Maß für die Polarität der Bindung i wird in Analogie zur Definition für den permanenten elektrischen Dipol ein Polaritätsinkrement \vec{p}_i definiert. Es ist das Produkt aus dem Vektor der Atombindung und der Differenz der elektrischen Partialladungen:

$$\vec{p}_i = \Delta q_i \vec{r}_i \quad (2.11)$$

Wenn innerhalb eines Moleküls mehrere polare Bindungen vorhanden sind, lässt sich die Gesamtpolarität \vec{P} als Summenparameter angeben:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^n \vec{p}_i = \sum_{i=1}^n \Delta q_i \vec{r}_i \quad (2.12)$$

Die Gesamtpolarität \vec{P} entspricht näherungsweise dem permanenten Dipolmoment des Moleküls. Die für diese Berechnung notwendigen Partialladungen und Atomgeometrien sind mit Hilfe von verschiedenen quantenchemischen Methoden zugänglich [81].

2.4.2 Lösungen und Löslichkeit

Unter einer Lösung versteht man eine Mischung aus zwei oder mehr Stoffen, in der die gelösten Stoffe homogen im Lösungsmittel dispergiert sind. Die freie Enthalpie einer Mischung ist gegeben durch:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i + n_{Lsm} \mu_{Lsm} \quad (2.13)$$

Hierbei ist zu beachten, dass die chemischen Potentiale μ_i konzentrationsabhängige Größen sind.

Die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des gelösten Stoffs haben in verdünnten Lösungen nur eine untergeordnete Bedeutung. Bei Adsorptivkonzentrationen von $x_A < 10^{-3}$ mol/mol, die für die Entfernung von Spurenverunreinigungen relevant sind, ist ein Teilchen von einer Lösungsmittelhülle, die aus etwa 10 Molekülschichten besteht, umgeben. Somit ändern sich auch die physikochemischen Eigenschaften der gelösten Teilchen.

Die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel lassen sie durch mehrere thermodynamische Kenngrößen beschreiben. Eine Möglichkeit ist die maximale Löslichkeit. Sie ist die Zusammensetzung der Mischung, bei der die Lösung aus nur einer Phase besteht. Wird die maximale Löslichkeit überschritten, dann bilden sich zwei Phasen (ausgefallener Feststoff und Lösung) aus, und es gilt:

$$G_{Ls} > n_{Ads}^{Ls} \mu_{Ads} + n_{Lsm} \mu_{Lsm} + n_{Ads}^s \mu_{Ads} \quad (2.14)$$

Hierbei ist G^{Ls} die freie Enthalpie der metastabilen einphasigen Mischung.

2.5 Aktivkohlen

2.5.1 Allgemeines

Aktivkohlen sind hochporöse Materialien, die zu 90 bis 95% aus elementarem Kohlenstoff bestehen. Weitere chemische Elemente, die als Nebenbestandteile am molekularen Aufbau beteiligt sind, sind Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Gemessen an seinem Massenanteil ist Sauerstoff in der Regel der häufigste Nebenbestandteil.

Aktivkohle besteht aus planen Schichten von sp^2 -hybridisierten C-Atomen, die in einem hexagonalen Gitter angeordnet sind. Im Gegensatz zu Graphit ist die räumliche Ausdehnung dieser Schichten jedoch geringer. Es handelt sich vielmehr um eine Anhäufung von kleineren, ebenen Aggregaten, die miteinander ohne erkennbare Fernordnung verbunden sind [82]. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 2.7 illustriert.

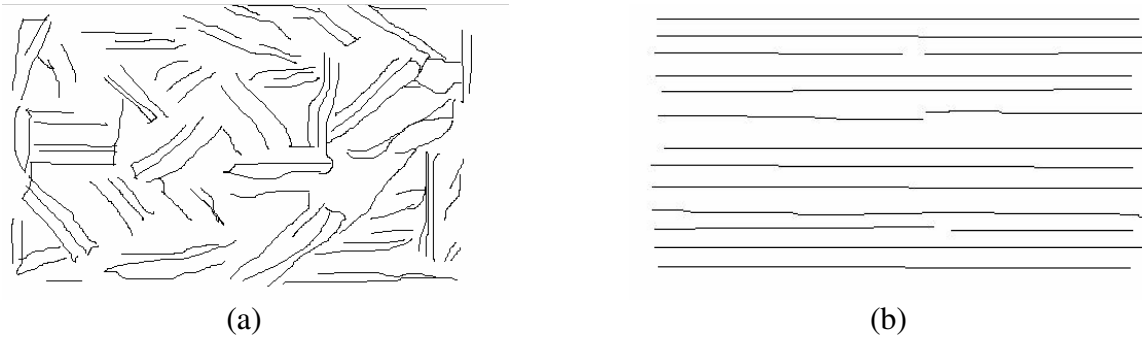


Abb. 2.7: Schematische Darstellung des Aufbaues von (a) Aktivkohle und (b) Graphit [82]. Im Gegensatz zu Aktivkohlen besteht Graphit aus planaren C-Atomschichten, die räumlich sehr weit ausgeht sind, während die Schichten innerhalb der Aktivkohle nur eine beschränkte Größe haben.

2.5.2 Ausgangsstoffe und Herstellungsverfahren

Ausgangsmaterialien sind kohlenstoffhaltige Materialien wie z.B. Holz, Torf, Kokosnussschalen und vor allem Steinkohle. Die Herstellung erfolgt in einem zweistufigen Prozess. Der erste Schritt ist die Verkohlung des Rohstoffes in einem innerem Gasstrom bis maximal 800°C. Hierbei kommt es zu pyrolytischen Zersetzungsreaktionen der flüchtigen Bestandteile, was zu ihrer Entfernung führt. Im zweiten Schritt, der Aktivierung, wird das mikroporöse Porensystem erzeugt. Gängige Verfahren hierzu sind die Säureaktivierung mit Phosphorsäure und die Dampfaktivierung.

Die jährliche Produktionsmenge an Aktivkohle beträgt weltweit etwa 300.000 Tonnen pro Jahr. Hiervon werden ca. 80% für Anwendungen in der Flüssigphasenadsorption eingesetzt [18]. Wichtige Anwendungen wurden bereits in Kap. 1.2 vorgestellt.

2.5.3 Porengrößenverteilung

Im Gegensatz zu anderen Adsorbentien haben Aktivkohlen eine sehr hohe innere Oberfläche, die im Bereich zwischen 400 und 2000m²/g liegt, ein größeres Mikroporenvolumen und eine höhere Affinität zu unpolaren Stoffen. Das Porenvolumen der Aktivkohlen besteht vor allem aus Mikro- und Mesoporen mit einer Größe zwischen 0,5 und 4 nm. Die wenigen Makroporen dienen vor allem dem Transport der Teilchen zu den kleineren Poren, wo dann die eigentliche Adsorption der Moleküle stattfindet. Oxidische Adsorbentien wie Silicagel oder Aluminiumoxid haben zwar im Vergleich zu Aktivkohlen weniger Mikroporen, dafür weisen sie allerdings einen höheren Mesoporenanteil auf. Eine typische Porenradienverteilung von verschiedenen Adsorbentien ist Abb. 2.8 dargestellt [83].

Die Ermittlung der Porengrößenverteilung von porösen Materialien erfolgt entweder durch Intrusion von Quecksilber oder Aufnahme der Adsorptionsisotherme von Stickstoff. Hierbei

handelt es sich um zwei völlig unterschiedliche Methoden, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Bei der Gasadsorptionsmethode wird eine Adsorptionsisotherme von N_2 bei 77K aufgenommen. Aufgrund von verschiedenen Theorien lässt sich zwischen dem Anstieg der Beladung bei bestimmten Drücken und der Verteilung der Porengrößen ein Zusammenhang herstellen. Eine gute Übersicht ist in [84] zu finden.

Die Theorien lassen sich in klassische und theoretische Methoden zu unterteilen. Die klassischen Methoden beruhen auf einfachen Annahmen, die entweder für den Mikro- oder für den Mesoporenbereich gelten. Für die Analyse des Mikroporenvolumens wird der t -plot [85] am häufigsten verwendet. Für die Berechnung der Mesoporenverteilung hat sich die BJH-Methode standardmäßig etabliert [86]. Die theoretischen Methoden ermöglichen die Berechnung der Porengrößenverteilung im gesamten Größenbereich. Die Basis dieser Methoden bilden quantchemische Berechnungen. Die zwei wichtigsten Varianten sind die NLDFT-Methoden (Non Local Density Function Theory) und die GCMC-Simulationen (Grand Canonical Monte Carlo), von denen es wiederum zahlreiche Untervarianten gibt [87-89].

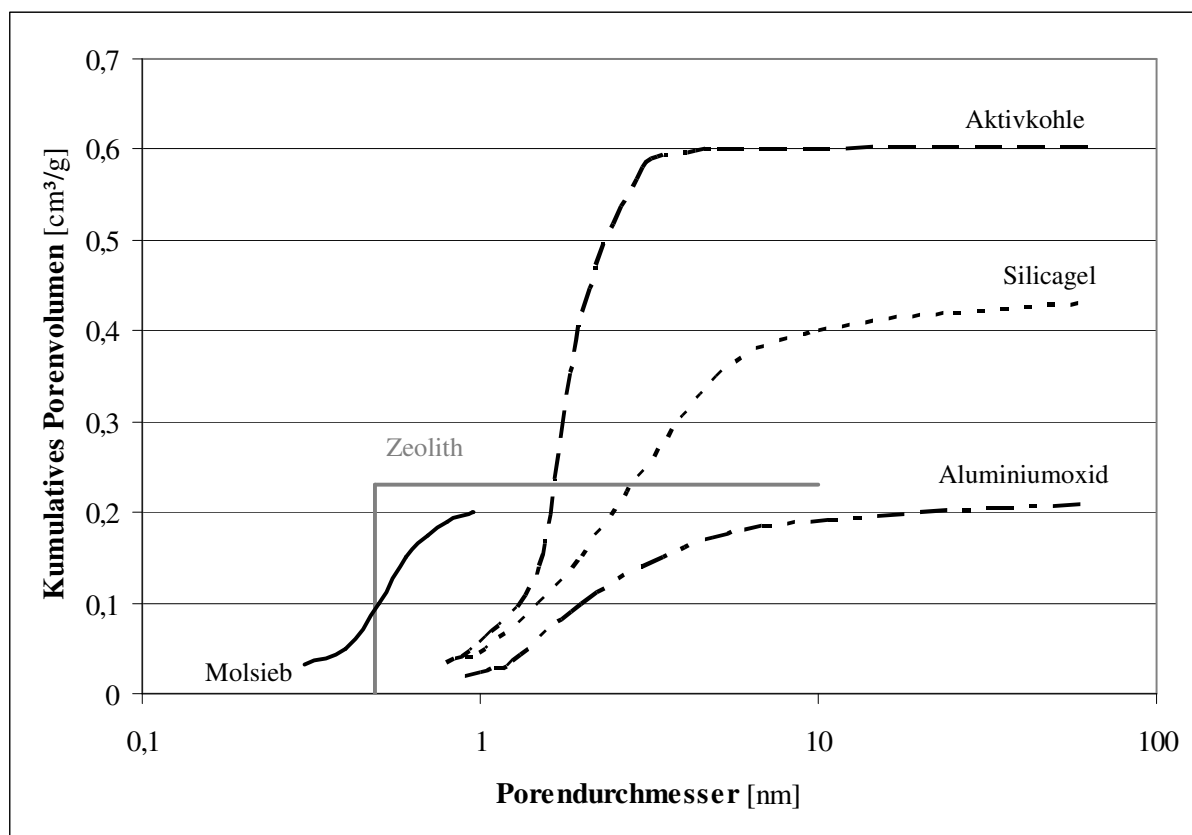


Abb. 2.8: Porengrößenverteilung von verschiedenen Adsorbentien [83].

Bei der Intrusionsmethode wird Quecksilber unter hohem Druck in die Poren von porösen Materialien gepresst [90]. Da Quecksilber eine nichtbenetzende Flüssigkeit ist, lässt sich eine

mathematische Beziehung zwischen dem Druck und der Porendicke herstellen, die zur Ermittlung der Porengrößenverteilung verwendet werden kann. Da sich der Druck umgekehrt proportional zur Porengröße verhält, werden durch dieses Verfahren wegen der hohen auftretenden Drücke (max. 4000bar) nur Porendurchmesser bis ca. 3,8nm erfasst. Da kleinere Poren nicht zugänglich sind, ist dieses Verfahren für Aktivkohlen nur bedingt brauchbar.

2.5.4 Oberflächengruppen

Durch die Oberflächengruppen ergeben sich jeweils die charakteristischen Adsorptionseigenschaften der Aktivkohlen. Sie befinden sich in erster Linie an den Kanten und Ecken der Kohlenstoffschichten. An den Verbindungen der einzelnen Schichten untereinander sind sie nur im geringeren Maß beteiligt. In Abb. 2.9 werden die Oberflächengruppe, die bei den verschiedenen Aktivkohlen auftreten können vorgestellt [91]. Die wichtigsten hierbei sind phenolische Hydroxylgruppen, Lactone und Anhydride.

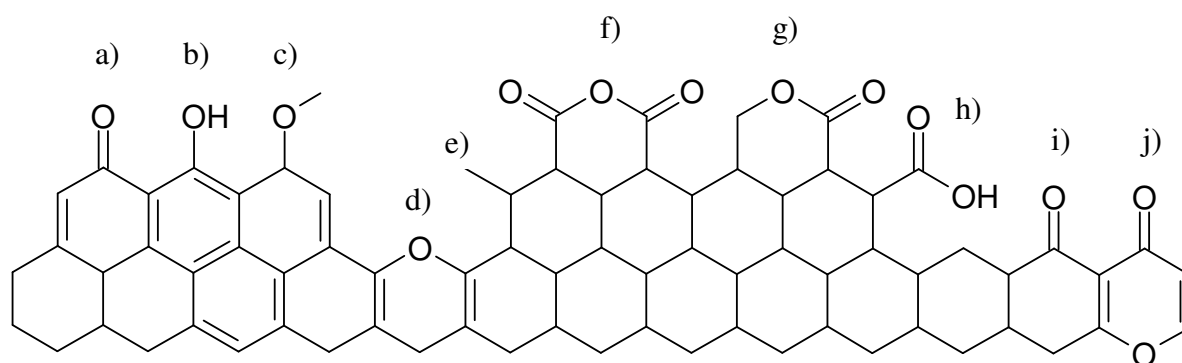


Abb. 2.9: Funktionelle Gruppen an der Oberfläche von Aktivkohle: a) Chinone, b) phenolische Hydroxygruppen, c) Ether, d) Chromene, e) Alkylreste, f) Anhydride, g) Lactone, h) Carbonsäuren, i) Ketone und j) Pyrone [91].

Die Bestimmung der Oberflächengruppen ist sowohl qualitativ wie auch quantitativ schwierig, da diese Gruppen im inneren des Feststoffes sitzen und somit nur schwer zugänglich sind. In den letzten Jahrzehnten wurden einige analytische Verfahren entwickelt, die innerhalb eines gewissen Rahmens eine Bestimmung zulassen. Die wichtigsten Methoden sind die Boehm-Titration [65], elektrokinetische Messungen [92], die Photoelektronenspektroskopie [93], die IR-Spektroskopie [94] und die temperaturgesteuerte Desorption [95]. Einschränkend muss jedoch gesagt werden, dass diese Methoden oft zu unterschiedlichen Aussagen führen und nicht aufeinander abbildbar sind.

2.6 Grundlagen der UV-VIS Spektroskopie

Da bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse wiederholt Bezug auf die UV-Spektren der beteiligten Moleküle genommen wird, um deren Verhalten zu erklären, wird an dieser Stelle kurz auf die wichtigsten Wesensmerkmale und Grundlagen dieser analytischen Methode eingegangen. Eine umfassende Darstellung dieser Thematik findet man in [96, 97].

Jedes Molekül besitzt eine Vielzahl an Elektronen, die sich in verschiedenen Orbitalen befinden. Nach der Quantentheorie [81] ist ein Orbital eine lokalisierte Stelle innerhalb eines Moleküls, wo sich ein Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit aufhält. Da Moleküle immer mehr Orbitale als Elektronen haben, unterscheidet man zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen. Jedes Elektron besitzt eine charakteristische Energie, die von dem Orbital abhängig ist, in dem es sich befindet. Im Grundzustand verteilen sich die Elektronen so, dass sie den energetisch günstigsten Zustand einnehmen. Durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung kann ein Elektron von einem Orbital mit niedriger Energie in ein Orbital mit höherer Energie angehoben werden. In Abb. 2.10 wird dieser Vorgang schematisch dargestellt. Hier wird ein Elektron vom HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) eines Moleküls in das LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) durch ein Lichtphoton angehoben. Dieser Übergang ist der wahrscheinlichste Elektronenübergang. Es sind aber auch Elektronenübergänge zwischen anderen Orbitalen möglich.

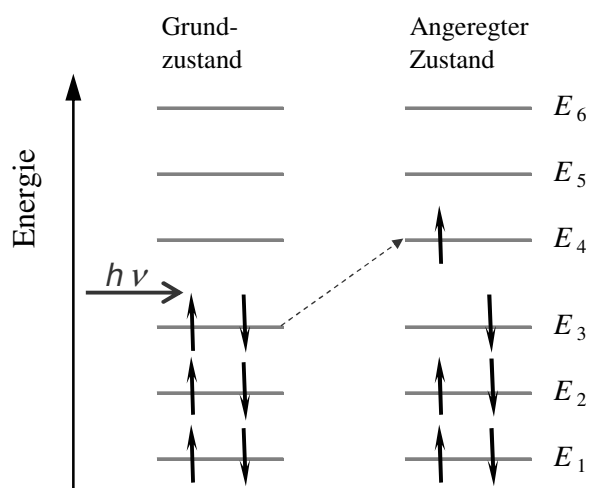


Abb. 2.10: Übergang von Elektronen durch elektromagnetische Strahlung [96].

Die Energiedifferenz ΔE zwischen den Zuständen (und damit zwischen den Orbitalen) ist messbar. Es gilt:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2.15)$$

Hier ist h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit, ν die Lichtfrequenz und λ ist die Wellenlänge des absorbierten Photons.

Innerhalb eines Moleküls gibt es verschiedene Typen von Molekülorbitalen. Man unterscheidet zwischen *bindenden* σ - und π -Orbitalen, *nichtbindenden* n -Orbitalen und *antibindenden* σ^* - und π^* -Orbitalen. Im Grundzustand sind die σ -, n - und π -Orbitale besetzt, während die σ^* - und π^* -Orbitale unbesetzt sind. Die im UV-VIS-Spektrum sichtbaren Signale entstehen durch Elektronenübergänge zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen. Vier verschiedene Typen von Übergängen sind in der Literatur für organische Verbindungen bekannt und werden in Abb. 2.11 veranschaulicht [96].

Die energieintensivsten Übergänge sind die σ - σ^* -Übergänge. Sie entstehen durch den Übergang eines Elektrons von einem bindenden in ein antibindendes σ -Orbital. Diese Übergänge treten erst bei kleineren Wellenlängen auf, die bereits im Vakuum-UV-Bereich liegen und nicht mit Standardspektrometern (Arbeitsbereich: 190 bis 400nm) detektiert werden können. Beispiele hierfür sind Elektronenübergänge von C-H- (122nm) oder von C-C-Bindungen (135nm).

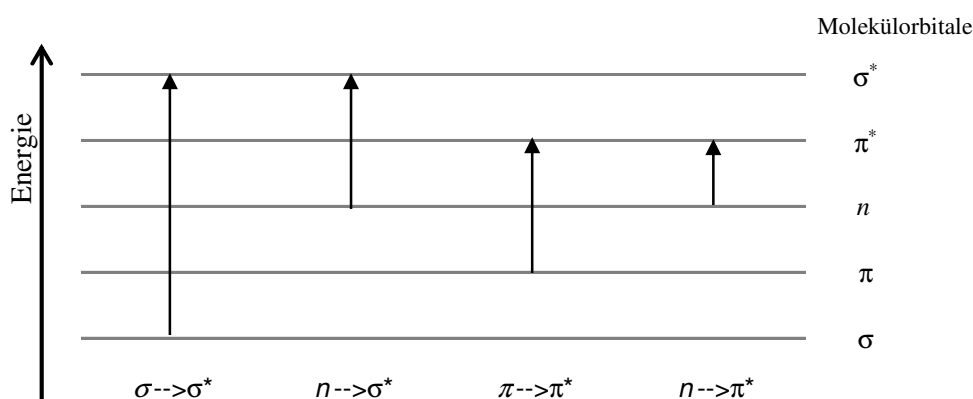


Abb. 2.11: Elektronenübergänge zwischen Molekülorbitalen [97].

Elektronenübergänge zwischen n - und σ^* -Orbitale treten bei chemischen Verbindungen mit Heteroatomen wie O, N, S und Halogenatomen wie Cl oder Br auf. Sie haben eine niedrige bis mittlere Intensität und sind deshalb oft nur schwer zu erkennen, da sie häufig von anderen Signalen überlagert werden. Sie treten im Spektrum bei Wellenlängen zwischen 170 bis 230nm auf. Typische organische Stoffklassen für diese Übergänge sind Alkohole, Ether, Thiole, Amine und chlorierte Paraffine.

In der gleichen Größenordnung auf der Energieskala (170 bis 220nm) liegen die mittel- bis hochintensiven π - π^* -Übergänge. Sie treten bei Mehrfachbindungen zwischen C-Atomen

(d.h. bei Aromaten, Alkenen und Alkinen) auf. Lage und Intensitäten dieser Übergänge werden sehr stark von den Substituenten dieser Strukturinkremente beeinflusst. Wenn mehrere Doppelbindungen in direkter Nachbarschaft zueinander liegen, dann spricht man von konjugierten Doppelbindungen. Hier verschiebt sich λ_{\max} sogar bis in den VIS-Bereich hinein.

Die geringsten Energiedifferenzen sind für $n-\pi^*$ -Übergänge notwendig. Die auftretenden Intensitäten sind niedrig und liegen zwischen 250 und 350nm. Verursacht werden sie von Iminen, Carbonylverbindungen, Nitraten sowie von Thion- und Sulfonverbindungen.

Bei UV-Spektren trägt man die gemessenen Intensitäten (Extinktionen) gegen die Wellenlänge auf. Die Intensitäten hängen von der Konzentration der Substanz c , der verwendeten Küvettdicke d und dem molaren Absorptionskoeffizienten ε des jeweiligen Übergangs der Substanz ab. Die Banden der jeweiligen Spektren sind nicht scharf aufgelöst, sondern fließend. Die Hauptursache hierfür sind die verschiedenen Molekülbewegungen (Rotation, Schwingung usw.). Aus diesen Bewegungen resultieren ständige Kollisionen zwischen den Teilchen und somit Verzerrungen der Energieniveaus.

Für die UV-VIS-Spektroskopie gibt es zwei Haupteinsatzgebiete. Zum einen können Substanzen anhand ihres Spektrums identifiziert werden (durch Spektrenabgleich) und hinsichtlich ihrer Eigenschaften beurteilt werden. Zum anderen wird diese Technologie in der Konzentrationsanalytik eingesetzt, um die zu bestimmenden Stoffe zu quantifizieren.

2.7 Modellierung der Adsorption

Die Vorausberechnung von thermodynamischen Stoffgrößen ist von großem ingenieurwissenschaftlichem Interesse, da die Berechnung von Stoffdaten in der Regel nicht nur kostengünstiger als die Messung, sondern auch mit einem geringeren Zeitaufwand zu bewerkstelligen ist. Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz von Modellen ist neben einer für den jeweiligen Anwendungsfall individuell festzulegenden Mindestgenauigkeit auch die Verfügbarkeit von Parametern für das vorliegende Stoffsystem.

Die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Spezies, die bei der Flüssigphasenadsorption auftreten und von dem jeweiligen Modell berücksichtigt werden müssen, werden in Abb. 2.12 veranschaulicht. Berücksichtigt man in erster Näherung nur die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv, Lösungsmittel und Adsorbens, so resultieren hieraus bereits drei Arten von Wechselwirkungen, nämlich die zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel, die zwischen Adsorptiv und Adsorbens sowie zwischen Adsorbens und Lösungsmittel. Eine differenzierte Betrachtung ergibt aber, dass die Wechselwirkungen zwischen Molekülen in der Volu-

menphase und in der Oberflächenphase voneinander verschieden sein müssen, da die adsorbierten Moleküle unter dem direkten Einfluss des Adsorbens stehen, was für die Teilchen in der Volumenphase nicht der Fall ist. Außerdem müssen die Wechselwirkungen zwischen beiden Phasen berücksichtigt werden. Letztlich sind neben den intermolekularen Wechselwirkungen auch die Wechselwirkungen auf intramolekularer Ebene zu berücksichtigen.

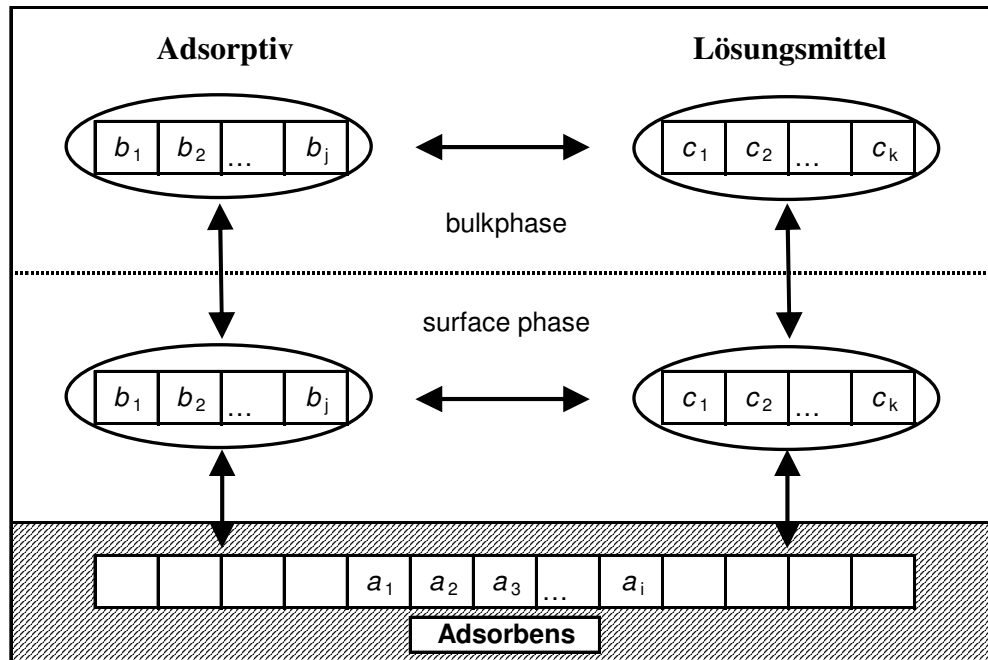


Abb. 2.12: Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Spezies.

Bei der Formulierung von Modellen für die Flüssigphasenadsorption sind jedoch weitere Punkte problematisch. Zum einen ist die Charakterisierung der inneren Oberfläche der Aktivkohlen diffizil. Zum anderen ist es vor allem bei der Adsorption aus der Flüssigphase nicht möglich, die gesamte adsorbierte Stoffmenge, die zur Oberflächenphase gehört, exakt zu quantifizieren. Mit Hilfe einer Sorptionsmessung von N_2 bei 77K ist lediglich eine Abschätzung möglich. Außerdem muss die innere Geometrie der Aktivkohlen bzw. ihre Porenverteilung berücksichtigt werden. Bei vollständiger Berücksichtigung dieser Charakterisierungsmerkmale erhöht sich die Anzahl der empirischen Parameter beträchtlich. Dies macht eine breite Basis an Messdaten notwendig, die häufig aber nicht zur Verfügung steht.

Zwei häufig verwendete Wege zur Beschreibung einer thermodynamischen Größe sind die Aufstellung von Inkrementenmodellen und Gruppenbeitragsmodellen. In der Literatur werden diese Begriffe leider oft synonym verwendet, obwohl sich hinter diesen Modellen zwei unterschiedliche Ansätze befinden, die im Rahmen dieser Arbeit explizit unterschieden werden. Eine ausführliche Beschreibung hierzu ist in [64] zu finden.

Inkrementmethoden sind rein empirische Verfahren zur Beschreibung von thermodynamischen Eigenschaften. Eine thermodynamische Größe X^{th} wird als die Summe ihrer einzelnen Einflussfaktoren (Inkmente) x_i^{th} verstanden. Diese Inkmente sind das Produkt aus ihrer Anzahl a_i^{th} und ihrem jeweiligen Beitrag b_i^{th} . Es gilt:

$$X^{th} = \sum_{i=1}^n x_i^{th} = \sum_{i=1}^n a_i^{th} b_i^{th} \quad (2.16)$$

Der Vorteil dieser Methoden besteht in ihrer mathematischen Einfachheit und ihrer hohen Transparenz. Die Berechnung der erforderlichen Koeffizienten ist in der Regel mit geringem numerischem Aufwand realisierbar. Nachteilig ist, dass diese Methoden lediglich für in sich abgeschlossene Stoffsysteme einsetzbar sind.

Gruppenbeitragsmodelle sind semiempirische Verfahren. Sie lassen sich aus den Fundamentalgleichungen der Thermodynamik ableiten. Da aber im Regelfall nicht alle für die Berechnung notwendigen Größen zur Verfügung stehen und/oder die abgeleiteten Gleichungen nicht geschlossen lösbar sind, werden diese Modelle durch Gruppenbeiträge modifiziert. Hierzu ist es notwendig, die Wechselwirkungen, die in das Modell miteinbezogen werden sollen, festzulegen. Jede definierte Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Systemgruppen muss explizit durch einen Wechselwirkungsparameter ausgedrückt werden. Die Berechnung erfolgt durch die Anpassung an Stoffdaten und ist mit einem hohen numerischen Rechenaufwand verbunden, welcher in der Regel nicht ohne spezielle Software zu realisieren ist. Der große Vorteil von Gruppenbeitragsmodellen ist ihre universelle Verwendbarkeit.

Ein Beispiel für ein erfolgreiches Modell zur Vorausberechnung von Stoffgrößen ist UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients) [98]. Das Modell wurde von Fredenslund und Prausnitz in den 60iger und 70iger Jahren des letzten Jahrhunderts entwickelt. Es wird für die Berechnung von Flüssig-Dampf- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten eingesetzt und liefert somit die notwendigen Verteilungskoeffizienten, die zur Auslegung von Rektifikationskolonnen und Extraktionsapparaturen benötigt werden.

Weitere Gruppenbeitragsmodelle, die auf den Gleichungen von UNIFAC aufbauen sind UNIVAP (UNiversal heats of VAPorization) und EBGCM (Enthalpy Based Group Contribution Model) [99]. UNIVAP wird zur Vorhersage von Verdampfungsenthalpien von Reinstoffen verwendet. Das Modell ist hierbei in der Lage, die Abhängigkeit von der Temperatur über einen weiten Bereich zu berücksichtigen. Mit EBGCM ist die Vorausberechnung von Exzessenthalpien möglich. Es baut auf einer dreiparameterigen Form der Wilson-Gleichung auf.

Die ASST-Theorie (Adsorbate Solid Solution Theory) von P. Ulbig ist das einzige bisher existierende Modell für die Beschreibung der Flüssigphasenadsorption mit einem Gruppenbeitragsmodell [100]. Hierin stellt der Autor eine Beziehung zwischen der Zusammensetzung der beteiligten Phasen und den Immersionsenthalpien der Reinstoffe her. Dabei wird der Feststoff als eine in der Oberflächenphase gelöste Komponente betrachtet. Im einfachsten Fall eines Adsorptionssystems (ein Feststoff, ein Lösungsmittel und ein Adsorptiv) besteht die Oberflächenphase aus drei Komponenten und die Volumenphase aus zwei Komponenten. Bei Modellierung der Messdaten nach dieser Theorie müssen jedoch Exzessgrößen eingeführt werden, die an ein empirisches Gruppenbeitragsmodell angepasst werden.

2.8 Quantenmechanische Berechnungen

Quantenmechanische Berechnungsmethoden, deren Basis die Schrödinger-Gleichung bildet [101], ermöglichen die Vorhersage von molekularen Eigenschaften (Molekülgeometrien, Dipolmomente usw.), spektroskopischen Kenngrößen und kalorischen Größen wie Reaktionseenthalpien ohne empirische Parameter innerhalb gewisser Grenzen [81]. Da die Schrödinger-Gleichung zwar für jedes chemische System formuliert werden kann, aber nur für wenige Spezialfälle exakt lösbar ist, sind Näherungen notwendig.

Innerhalb der anwendungsbezogenen theoretischen Chemie unterscheidet man zwischen *ab initio Verfahren* (ab initio = von Anfang an), *Semiempirischen Methoden* und *Dichtefunktional-Theorie Methoden* (kurz: DFT-Methoden).

Unter *Ab initio Verfahren* versteht man Rechenverfahren, die bei der Berechnung von atomaren Eigenschaften bei der Schrödinger-Gleichung beginnen und als Parameter ausschließlich die Naturkonstanten verwenden. Das wichtigste *Ab initio Verfahren* ist das Hartree-Fock Verfahren.

Die Grundidee des Hartree-Fock Verfahrens ist es, die benötigten Mehrelektronenwellenfunktionen durch Linearkombinationen verschiedener Einelektronenfunktionen zu ersetzen. Im Rahmen dieses iterativen Verfahrens werden die benötigten Linearkombination solange variiert, bis die Gesamtenergie des berechneten Systems ihr Minimum erreicht. Mit diesen Linearkombinationen werden dann die Eigenschaften des jeweiligen Systems berechnet.

Bei Semiempirischen Methoden werden die umfangreichsten Rechenschritte des Hartree-Fock Verfahrens (d.h. die Berechnung der sog. Zweielektronenintegrale) weggelassen und durch empirische Parameter ersetzt. Diese Parameter wurden mit Hilfe von Regressionsverfahren an Messdaten angepasst.

Die Grundlage der DFT-Methoden bildet das Hohenberg-Kohn-Theorem [102, 103]. Hier wird die Energie des Grundzustands eines Systems als Funktion seiner Elektronendichte beschrieben. Wenn der elektronische Grundzustand eines Systems bekannt ist, dann können hierauf aufbauend wichtige Eigenschaften dieses Teilchens berechnet werden. Der große Vorteil dieser Methoden ist der geringere Rechenaufwand im Vergleich zum Hartree-Fock-Verfahren, da bei DFT-Rechnungen nicht die vollständige Schrödinger-Gleichung gelöst werden muss.

Ein wichtiger Begriff im Zusammenhang mit *ab initio Verfahren* ist der Basissatz. Die für eine Linearkombination benötigten Einelektronenfunktionen bestehen aus mehreren einfachen Basisfunktionen. Der Umfang und die Art der verwendeten Basisfunktionen bilden den Basissatz. Der Basissatz bestimmt den Rechenaufwand und die Genauigkeit.

3 Methodik und Experimentelles

3.1 Übersicht

3.1.1 Allgemeine Vorgehensweise

Das Hauptziel dieser Arbeit ist es, den Zusammenhang zwischen den Molekülstrukturen von Adsorptiv und Lösungsmittel und den Adsorptionseigenschaften dieser Stoffe zu verstehen. Um das zu erreichen, wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, die sich in vier Teilbereiche gliedern lassen.

Die eingesetzten Adsorbentien sollten sich hinsichtlich ihrer inneren Oberfläche und ihrer Porengrößenverteilung voneinander signifikant unterscheiden. Deshalb wurden sie durch die Messung von Sorptionsisothermen mit Stickstoff charakterisiert. Auf weitere Charakterisierungsverfahren wie etwa Boehm-Titration [63, 64], Iodzahlbestimmung [104, 105] oder Partikelgrößenverteilung wurde bewusst verzichtet, da der experimentelle Schwerpunkt dieser Arbeit nicht auf der Charakterisierung von Adsorbentien lag.

Um den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Adsorptiv quantitativ einordnen und im Gesamtzusammenhang verstehen zu können, wurden die maximalen Löslichkeiten einiger repräsentativer Adsorptive in den verwendeten Lösungsmitteln gemessen.

Durch die Messung des zeitlichen Verlaufs der Adsorption im Vorfeld der Isothermenmessungen konnte sichergestellt werden, dass das Gleichgewicht bei den Adsorptionsexperimenten tatsächlich erreicht wurde.

Der Hauptteil der Untersuchungen bestand aus der Aufnahme von insgesamt 264 Isothermen bei 20°C. Hierzu wurden 19 Adsorptive, 46 Lösungsmittel und 3 Aktivkohlen eingesetzt.

Die wichtigsten chemischen Eigenschaften dieser Stoffe wurden bereits in Kap. 2 besprochen. In den beiden nachfolgenden Unterkapiteln wird die Strategie, die hinter dem Einsatz der verschiedenen Stoffe stand, erläutert.

3.1.2 Adsorptive

Bei den Adsorptiven wurde Phenol als Basisstruktur eingesetzt, dessen Funktionalität aus einem unpolaren, aromatischen Ring und einer polaren aromatischen Hydroxygruppe besteht. Die Entscheidung für diese ambivalente Stoffklasse hatte sowohl wissenschaftliche wie technische Gründe.

Aus wissenschaftlicher Sicht sind Phenolderivate sehr interessant, weil sich durch die Variation der Substituenten die Eigenschaften der Adsorptive zielgerichtet ändern lassen. Eingesetzt wurden Derivate mit Methyl-, *tert*-Butyl-, Methoxy-, Hydroxy- und Benzylalkoholgruppen. Ergänzend wurden auch mehrere Kombinationen dieser Gruppen untersucht.

Die technischen Gründe lagen in der guten Detektierbarkeit im Spurenbereich und der mit vertretbarem Aufwand durchführbaren Trennung der Stoffe mit Hilfe der Flüssigchromatographie. Des Weiteren erlaubt die bei der Adsorption im Spurenbereich erzielbare Beladung das Arbeiten mit einfach handhabbaren Ansatzgrößen.

3.1.3 Lösungsmittel

Bei den Lösungsmitteln wurden die funktionelle Gruppe und die Länge der aliphatischen Kette variiert.

Bei den funktionellen Gruppen der Lösungsmittel wurden vornehmlich Gruppen mit Sauerstoffatom eingesetzt, da hierdurch viele wichtige Lösungsmittel erfasst werden konnten. Untersucht wurden primäre und sekundäre Alkohole, Ketone, Ester, Methacrylate und einige Sonderfälle, die von Interesse waren.

Je nach eingesetzter Stoffgruppe wurde die Länge der anhängenden aliphatischen Kohlenstoffatomkette zwischen einer und vier Methylengruppen variiert. Eine Ausnahme bildete die homologe Reihe der linearen, primären Alkohole. Hier wurde die Anzahl der Methylengruppen von Methanol bis 1-Hexanol variiert, so dass in dieser Stoffgruppe sechs Lösungsmittel zur Verfügung standen. Außerdem wurde bei den C4- und C5-Alkoholen der Einfluss der Verzweigung der Kohlenstoffatomkette näher betrachtet.

Abgerundet wurden diese Untersuchungen durch einzelne spezielle Vergleiche wie die Gegenüberstellung von ein- und mehrwertigen Alkoholen und den Vergleich von linearen und cyclischen Ketonen.

3.2 Charakterisierung der Adsorbentien

3.2.1 Auswahl der Aktivkohlen

Die verwendeten Aktivkohlen sind handelsübliche Produkte. Sie werden aus Steinkohle hergestellt, mit Wasserdampf aktiviert und anschließend mit Säure gewaschen. Die Aktivkohlen wurden direkt vom Hersteller CarboTech aus Essen bezogen.

Die Adsorbentien wurden vor den Experimenten bei 200°C aktiviert (siehe 3.4.2). Modifizierungen an den Materialien wurden nicht vorgenommen. Die wichtigsten Eigenschaften der Aktivkohlen sind in Tab. 3.1 zusammengestellt [106-108].

Tab. 3.1: Eigenschaften der verwendeten Aktivkohlen [106-108].

Aktivkohle	Partikelform	Einsatzgebiet	Rütteldichte	pH-Wert
PAK A 1420	Pulver	Nahrungsmitteltechnologie	400 g/L	4-6
CGF 1-3/100	Granulat	universell	330 g/L	4-7
C40/4 AR	4mm Pellet	Lösungsmittelrückgewinnung	400 g/L	4-6

3.2.2 Sorptionsmessungen

Zur Charakterisierung der Aktivkohlen wurden Sorptionsmessungen mit dem Messgerät BELSORP-max der Firma Bel aus Japan durchgeführt [109]. Bei den Sorptionsmessungen wurde die Beladung des Adsorbens X_i als Funktion des relativen Drucks p/p_0 mit Stickstoff bei 77K gemessen [110, 111]. Für jede Aktivkohle wurden jeweils 42 Messpunkte im Druckbereich von $p/p_0 = 10^{-6}$ bis 0,988 gemessen. Direkt im Anschluss erfolgte die Desorption des beladenen Materials bis zu einem Druck von $p/p_0 = 0,1$.

Die aufgenommenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen sind im Anhang A zu finden.

3.2.3 BET-Oberfläche und Porenvolumen

Aus den N₂-Isothermen lassen sich die BET-Oberfläche, das Porenvolumen sowie die Porenradienverteilung berechnen. Die hierfür notwendigen Berechnungsalgorithmen sind im Auswertungsprogramm des Geräts implementiert [112].

Die Ergebnisse (siehe Tab. 3.2) zeigen, dass sich die Materialien zwar signifikant unterscheiden, allerdings liegen die gemessenen Werte in der gleichen Größenordnung.

Tab. 3.2: Porenvolumen und BET-Oberflächen der verwendeten Aktivkohlen.

Aktivkohle	Porenvolumen	BET-Oberfläche
PAK A 1420	0,57 mL/g	1078 m ² /g
CGF 1-3/100	0,78 mL/g	1403 m ² /g
C40/4 AR	0,60 mL/g	1249 m ² /g

3.2.4 Porenradienverteilung

Neben der inneren Oberfläche hat auch die Häufigkeitsverteilung der jeweiligen Porengrößen maßgeblichen Einfluss auf den Adsorptionsprozess. Zur besseren Beurteilung der Adsorben-

ten wurde aus den gemessenen N_2 -Isothermen Porenradienverteilungen im Bereich von 0,5 bis 240nm berechnet. Hierzu wurde aus den Messdaten mit Hilfe der NLDFT-Methode eine Porenradienverteilung berechnet. Für die Berechnung wurden Schlitzporen und eine graphit-ähnliche Oberfläche angenommen. Außerdem wurde die Anzahl der Maxima der Verteilungskurve im Vorfeld festgelegt. Die Durchführung erfolgte ebenfalls mit der Auswertesoftware des Herstellers [112].

Die ermittelten Porenradienverteilungen werden im Anhang in Abb. A.2 gezeigt und dort kurz diskutiert.

3.3 Löslichkeitsuntersuchungen

Da bei der Adsorption die Stärke der Bindungsenergie des Adsorbat-Komplexes nicht die allein bestimmende Einflussgröße ist, sondern auch die Solvatationsenergie des Adsorptivs im Lösungsmittel einen Beitrag zum Gesamtergebnis liefert, wurde im Rahmen dieser Arbeit die maximale Löslichkeit des Adsorptivs im Lösungsmittel untersucht. So konnten Messreihen von Adsorptiv-Lösungsmittel-Kombinationen mit einer ähnlichen Löslichkeit durchgeführt werden. Hierdurch sind klare Aussagen über die Bindungsstärken der jeweiligen Komponenten und des Adsorbens anhand der Isothermen möglich, weil ein verzerrender Einfluss durch stark unterschiedliche Löslichkeiten ausgeschlossen werden kann.

Zur Bestimmung der maximalen Löslichkeiten wurde die Sättigungskonzentration wie folgt bestimmt: In einem verschließbaren Behälter aus Braunglas wurden ca. 10-12g des Feststoffs eingewogen (Adsorptiv). Dann wurde ca. 5-8g des Lösungsmittels hinzugegeben. Bei einer konstanten Temperatur von 20°C wurde der Ansatz für 24h geschüttelt. Wenn nach dieser Zeit keine gesättigte Lösung vorlag (sichtbarer Bodenkörper), wurde der Ansatz verworfen und mit weniger Lösungsmittel bzw. mit mehr Feststoff wiederholt. Die gesättigte Lösung wurde vom Feststoff durch Filtration getrennt. Dann wurde die Dichte der gesättigten Lösung ρ_{sat} bestimmt. Die Messung der Sättigungskonzentration $c_{i,sat}$ erfolgte mit der gleichen HPLC-Methode (siehe 3.3.4) wie für das Adsorptiv im Absorptionsexperiment. Hierzu wurde die filtrierte Lösung mit dem Eluenten der mobilen Phase im Verhältnis 1:500 verdünnt.

Da die messtechnisch einfach zugängliche Sättigungskonzentration $c_{i,sat}$ [g i/L Lsm.] nur bedingt aussagekräftig ist, wurden zusätzlich die Molenbrüche für die gesättigten Lösungen $x_{i,sat}$ [mol i/mol ges.] berechnet, da mit Hilfe von $x_{i,sat}$ Aussagen über die Teilchenverhältnisse im Sättigungszustand möglich sind:

$$w_{i,sat} = \frac{c_{i,sat}}{\rho_{sat}} \quad (3.1)$$

$$n_i = \frac{w_{i,sat} m_{Ls}}{M_i} \quad (3.2)$$

$$n_{Lsm} = \frac{(1 - w_{sat}) m_{Ls}}{M_{Lsm}} \quad (3.3)$$

$$x_{i,sat} = \frac{n_i}{n_{Lsm} + n_i} \quad (3.4)$$

Eine tabellarische Auflistung der gemessenen Sättigungskonzentrationen $c_{i,sat}$ und der Molbrüche $x_{i,sat}$ ist im Anhang B zu finden (siehe Tab. B.1). Die Diskussion der gemessenen Werte erfolgt im Zusammenhang mit den gemessenen Isothermen bei der Diskussion des jeweiligen Stoffsystems in Kap. 4.

3.4 Kinetische Adsorptionsisothermenmessungen

Um sicher zu stellen, dass der Gleichgewichtszustand zum Zeitpunkt der Messungen tatsächlich vorlag, wurden für jede Aktivkohle kinetische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden als erstes einfache Vorversuche durchgeführt. Dann wurden (wie in Kap. 3.3 beschrieben) zu verschiedenen Zeitpunkten „Isothermen“ aufgenommen. Hierbei wurden pro Isotherme 6 Messpunkte generiert. Bei den Vorversuchen wurden zwischen 5 und 8 Proben folgendermaßen angesetzt: Es wurde pro Ansatz 1000±5mg Aktivkohle in die Probenbehälter eingewogen. Dann wurden zum Zeitpunkt t_0 jeweils 20,00±0,03mL einer Ausgangslösung mit Hilfe einer Vollpipette hinzugegeben. Die Konzentration betrug 1500±10mg/L. Als Lösungsmittel wurde Ethylacetat verwendet. Als Adsorptiv kam 4-Methoxyphenol zum Einsatz. Zu verschiedenen Zeitpunkten t_i wurde der Ansatz filtriert und die Konzentration bestimmt. Aus der Abnahme der Adsorptivkonzentration zu den verschiedenen Zeitpunkten konnten sinnvolle Messzeitpunkte für die Aufnahme der kinetischen Isothermen ausgewählt werden.

Bei der Aktivkohle PAK A 1420 wurde festgestellt, dass bereits nach 5min ca. 90% der Gleichgewichtsbeladung erreicht werden. Die Isothermen zum Zeitpunkt $t_i = 30\text{min}$ unterscheiden sich von denen nach 1h, 2h und 6h nicht mehr signifikant. Unter Berücksichtigung eines ausreichenden Sicherheitszuschlags an Adsorptionszeit, wurde die Adsorptionzeit auf 2h festgelegt. PAK A 1420 war die Aktivkohle mit der schnellsten Kinetik.

Bei der granulierten Aktivkohle CGF 1-3/100 betrug die Adsorptionzeit 2 Tage. Die Beladungen nach 36h und 48h unterscheiden sich nicht mehr signifikant. Schon nach einem Tag (24h) konnten mehr als 90% der Endbeladung festgestellt werden. Wie auch bei den anderen Aktivkohlen verläuft die Adsorption des Zielmoleküls zu Beginn schnell. So werden bei diesem Produkt nach lediglich 30min bereits $\frac{2}{3}$ der Gleichgewichtsbeladung erreicht. Im Vergleich zu PAK A 1420 ist die Adsorptionsrate etwa um den Faktor 10 langsamer.

Für die Aktivkohle C40/4 AR wurde die langsamste Kinetik ermittelt. Den Ansätzen wurde eine Zeitdauer von 5 Tagen (120h) bis zur Einstellung des Gleichgewichtes gewährt. Zwar unterscheiden sich die Isothermen nach 75h und 105h kaum noch, so dass vermutlich auch eine Adsorptionzeit von 4 Tagen (96h) ausreichend gewesen wäre. Durch den zusätzlichen Tag jedoch wurde die Sicherheit, den Gleichgewichtszustand auch tatsächlich erreicht zu haben, vergrößert, da die Adsorption zum Ende hin sehr langsam wird. So wurde bereits nach ca. 2h die Hälfte der Endbeladung erreicht. Nach gut einem Tag (32h) konnten bereits etwa 90% der Gleichgewichtsbeladung gemessen werden.

Die vollständigen Messdaten zu diesen Kinetikexperimenten sind in Anhang C zu finden.

3.5 Gleichgewichtsadsorptionsisothermen

3.5.1 Rahmenbedingungen

Für die Auslegung eines Adsorbers zur Entfernung von Spurenkomponenten ist die Kenntnis der jeweiligen Adsorptionsisothermen im unteren Konzentrationsbereich unerlässlich. Aus diesem Grund bestand der Hauptteil der experimentellen Arbeit aus Adsorptionsisothermenmessungen innerhalb des Konzentrationsbereichs von ca. 5mg/L bis 500mg/L. Eine Messreihe bestand aus 10 bis 15 Messpunkten. Die Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur von $20\pm 1^\circ\text{C}$ durchgeführt, da bei den meisten Systemen in der Flüssigphase von einer geringen Temperaturabhängigkeit auszugehen ist. Vergleichsexperimente bei 10°C ergaben etwa 9% höhere Beladungen.

Es wurde auch experimentell überprüft, ob die Reihenfolge der Zugabe von Adsorptiv und Lösungsmittel Einfluss auf die Lage des Gleichgewichts hat. Dies würde auf metastabile Zustände hindeuten, die sich aufgrund von kinetischen Hemmungen einstellen. Hierbei wurde festgestellt, dass dies bei den untersuchten Systemen nicht der Fall ist.

3.5.2 Durchführung

In getrockneten, verschließbaren Braunglasflaschen mit einem Fassungsvermögen von 100mL wurden zwischen 400mg und 8000mg getrocknete Aktivkohle eingewogen. Braunglasflaschen wurden verwendet, weil sie einen besseren Lichtschutz gegenüber Weißglas bieten. Hierbei wurden die trockenen Probenbehälter ca. 5min mit einem Mikrowellengerät ausgeheizt, um störende Restspurenfeuchte zu entfernen. Die Aktivkohlen wurden für mindestens 24h in einem Muffelofen bei 200°C getrocknet. Hierbei wurde eine Gewichtsabnahme durch verdampfendes Wasser in der Größenordnung von ca. 15% beobachtet. Durch Vergleichsexperimente konnte gezeigt werden, dass längere Trocknungszeiten keinen Einfluss auf das Versuchsergebnis hatten. Der Bereich der Einwaagemenge richtete sich nach der gewünschten Lage der Gleichgewichtskonzentration $c_{i,eq}$ für den jeweiligen Messpunkt und wurde anhand schon vorhandener Messdaten abgeschätzt. Dann wurde eine Testlösung, bestehend aus Adsorptiv und Lösungsmittel, hergestellt. Die Startkonzentration $c_{i,0}$ lag im Bereich von etwa 800mg/L bis 1800mg/L. Die benötigte Masse an Adsorptiv (zwischen 100mg und 400mg) wurde in 100mL- oder 250mL-Messkolben (Borosilikatglas 3.3, Klasse A nach DIN EN 12664) eingewogen. Die benötigte Menge an Lösungsmitteln wurde mit einem Messzylinder (DIN EN ISO 4788) abgemessen und anschließend in den Kolben eingefüllt. Von den angesetzten Lösungen wurde die Dichte ρ_{Ls} durch Wägung des Inhalts eines 100mL-Kolbens bestimmt. Die Reinheit des Adsorptivs betrug in allen Fällen mindestens 99,0%. Das Adsorptiv wurde ohne weitere Aufreinigung oder sonstige Behandlung verwendet. Die genaue Konzentration der Startlösung c_0 wurde durch eine HPLC-Analyse bestimmt. Im nächsten Arbeitsschritt wurde die auf 20°C temperierte Lösung mit Vollpipetten (Klarglas, Klasse AS DIN 12691) zu den Proben hinzupipettiert. Es wurden je nach der gewünschten Lage des Messpunktes Volumina von 5mL, 10mL, 20mL oder 25mL hinzugegeben. Anschließend wurden die Ansätze in einen Schüttelinkubator gegeben und bei 20±1°C bis zur Einstellung des Gleichgewichts ständig in Bewegung gehalten. Die Zeitdauer, die bis zur Einstellung des Gleichgewichts notwendig war, wurde durch umfangreiche Kinetikexperimente ermittelt (siehe Kap. 3.4). Nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustands wurden die Lösungen der Proben mit Hilfe von Spritzenfiltern (PTFE-Membran, 0,2µm, Ø13mm) von den Feststoffen getrennt. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration erfolgte ebenfalls mittels HPCL. Durch Kontrollexperimente mit Ansätzen ohne Aktivkohle konnte sicher nachgewiesen werden, dass die Abnahme der Adsorptivkonzentration nicht auf andere Effekte zurückzuführen ist. Des Weiteren wurden auch Blindexperimente ohne Adsorptiv durchgeführt, um ausschließen zu können, dass durch das Lösungsmittel Stoffe aus dem Adsorbens extrahiert werden,

die das Ergebnis der Konzentrationsmessung beeinflussen. Hierfür wurde kein Beleg gefunden.

3.5.3 Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte

Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten wurde zu Beginn der Arbeiten jede Messreihe mit 10-15 Messpunkten dreimal wiederholt. Insgesamt wurden somit pro Isotherme mindestens 35 Messpunkte vermessen. Dabei konnte eine sehr hohe Reproduzierbarkeit der Messpunkte mit nur wenigen Ausreißern festgestellt werden. Abb. 3.1 veranschaulicht die Ergebnisse von vier voneinander unabhängig durchgeführten Messreihen für das Stoffsystem 2-Propanol/4-Methoxyphenol/PAK A 1420. Man erkennt, dass die Messpunkte der einzelnen Reihen sehr nahe beieinander liegen.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass eine hohe Reproduzierbarkeit der Messpunkte gewährleistet ist, wurde der Umfang an Messpunkten pro Isotherme reduziert, um Zeit zu sparen und die Kosten zu senken.

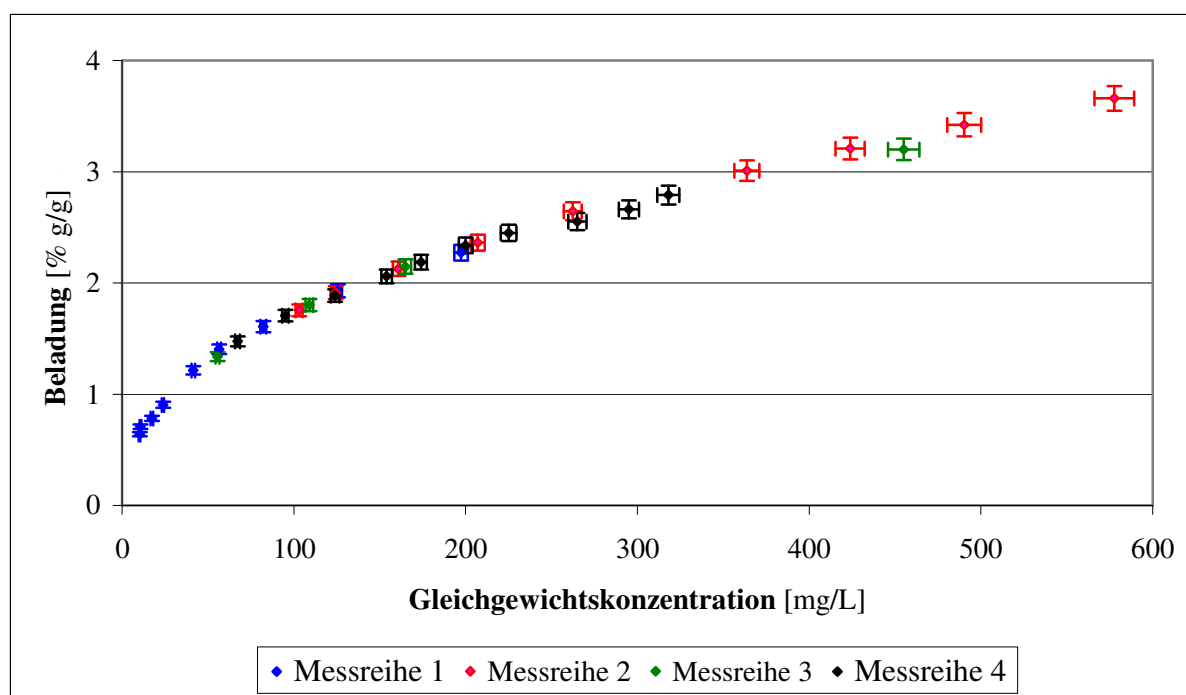


Abb. 3.1: Messreihen für das Stoffsystem 2-Propanol/4-Methoxyphenol/PAK A 1420.

3.5.4 Konzentrationsanalytik

Die komplette Konzentrationsanalytik erfolgte mit einer HPLC-Anlage. Hierzu wurde eine modular aufgebaute LC-Anlage der Firma Agilent der 1200er Serie, bestehend aus einem Eluententgaser (G1379B), einer binären Pumpe (G1312A), einem automatischen Probengeber mit Kühleinheit (G1329A), einer Säulentemperiereinheit (G1316A) und einem UV-VIS Pho-

toarray Detektor (G1315D), verwendet. Mit diesem Detektor wurden alle in dieser Arbeit gezeigten UV-Spektren aufgenommen. Die hinsichtlich ihrer Polarität stark unterschiedlichen Stoffsysteme erforderten unterschiedliche Analysemethoden, um optimale Ergebnisse bezüglich Genauigkeit, Zeitbedarf und Kosten zu gewährleisten. Deshalb wurden sowohl NP- (normal phase) als auch RP- (reversed phase) Methoden entwickelt. Während für die NP-Chromatographie nur eine Silicagelsäule (Luna 5u Silica (2) 100A) verwendet wurde, wurden für die RP-Chromatographie zwei unterschiedliche C18-Säulen (Synergi 4u Hydro-RP 80 A und Synergi 4u POLAR-RP 80 A) eingesetzt. Alle Säulen wurden von Phenomenex geliefert, hatten gleiche Abmessungen und Partikelgrößen (150mm; Ø4,6mm, 5µm) und wurden bei einer Temperatur von 30°C betrieben. Für die NP-Chromatographie wurde ein Gemisch aus *n*-Hexan und Ethylacetat als Eluent verwendet, bei den RP-Methoden eine Mischung aus Wasser und Methanol. Die Zusammensetzung wurde stets an die konkrete Aufgabenstellung angepasst. Da die untersuchten Adsorptive fast in jedem Fall Phenolderivate waren, deren UV-Spektrum zwei Maxima aufwies, wäre eine Messung sowohl im Bereich des ersten Maximums bei $\lambda \approx 220\text{nm}$ als auch im Bereich des zweiten Maximums bei $\lambda \approx 280\text{nm}$ möglich gewesen. Aufgrund des geringeren Rauschens bei höheren Wellenlängen wurden die jeweiligen Verbindungen zwischen 270nm und 290nm gemessen. Für jede Substanz wurden zwei bis drei Methoden entwickelt, die sich nur durch das Injektionsvolumen (4µL bis 20µL) unterschieden. Hierdurch konnte ein linearer Messbereich von 0,2mg/L bis 2000mg/L realisiert werden. Der relative Messfehler lag im Bereich von 20mg/L bis 2000mg/L bei etwa 1,5%. Erst im Bereich von 0,5mg/L bis 20mg/L stieg er nach unten hin auf ca. 5% an. Bei Konzentrationen von 0,2mg/L betrug er ungefähr 10%. Die Genauigkeit der Konzentrationsmessungen wurde durch umfangreiche Kontrollmessungen mit Standardlösungen ständig überprüft und gegebenenfalls nachjustiert.

3.5.5 Approximation der Messwerte

Die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen $c_{i,eq}$ wurden in Molenbrüche x_i umgerechnet, damit die Diskussion der Resultate auf der Grundlage eines Teilchenmodells erfolgen kann:

$$x_i = \frac{c_{i,eq} M_{Lsm}}{\rho_{Ls} M_i} \quad (3.5)$$

Die hier verwendete Einheit für x_i ist [µmol Adsorptiv *i*/mol Lösungsmittel]. Gleichung (3.5) beinhaltet die Annahme $m_{Ls} = m_{Lsm}$. Dies ist gerechtfertigt, weil $m_{Lsm} \gg m_i$ gilt. Die Beladung des Adsorbens wurde mit

$$q_i = \frac{(c_0 - c_i, eq) V_{Ls}}{M_i m_i} \quad (3.6)$$

berechnet. Als Einheit für q_i wurde [mmol Adsorptiv i/kg Adsorbens] verwendet, weil auf diese Weise sehr handliche Zahlenwerten entstehen, die die Betrachtung vereinfachen.

Für jedes Stoffsystem wurde ein Satz von Messwerten $\{x_i, q_i\}$ erhalten. Diese Messwerte wurden nach Linearisierung der jeweiligen Gleichung mittels linearer Regressionsrechnung an die Freundlich-Gleichung (2.6) und die Langmuir-Gleichung (2.5) angepasst. Bei der Anpassung der Messwerte an (2.5) sind mehrere Vorgehensweisen denkbar [113-115]. Hier hat sich die Hannes-Wolf-Variante als die zweckmäßigste erwiesen [114]. Diese Erkenntnisse decken sich mit den Berichten anderer Arbeitsgruppen [115].

Zur Beurteilung der Eignung einer Isothermengleichung wurde die Güte der linearen Korrelation durch den Korrelationskoeffizienten r^2 und die Güte der Anpassung für die nicht linearisierte Isotherme durch den mittleren relativen Approximationsfehler \bar{X}_{App} beschrieben. Der mittlere relative Approximationsfehler wurde in zwei Schritten berechnet. Mit Hilfe der ermittelten Isothermenparameter wurde für jede Gleichgewichtskonzentration die Beladung berechnet. Dann wurde für jeden Isothermenmesspunkt i der punktuelle Approximationsfehler $\Delta X_{i,App}$ gemäß

$$\Delta X_{i,App} = \left| 1 - \frac{q_{i,Ber}}{q_{i,Mess}} \right| \quad (3.7)$$

berechnet. Hieraus wurde dann der mittlere Approximationsfehler der Isotherme \bar{X}_{App} durch Mittelwertbildung erhalten. Bei der Beurteilung der Eignung der approximierten Isothermen wurde vorzugsweise \bar{X}_{App} verwendet, weil diese Größe direkt den Fehler für die nicht linearisierte Isotherme beschreibt und damit nicht nur anschaulicher, sondern auch wesentlich aussagekräftiger als r^2 ist. Durch diese Vorgehensweise wurde gewährleistet, dass die Fehler im oberen Messbereich nicht überbewertet wurden und zu einer ungewollten Verzerrung der Ergebnisse führten.

In Tab. 3.3 sind die Ergebnisse der Approximation aller gemessenen Isothermen zusammengefasst. Fast immer (d.h. bei 254 von 264 Isothermen) wurde mit der Freundlich-Gleichung eine bessere Approximation der Messwerte als mit der Langmuir-Variante erreicht. Der Durchschnittswert für den mittleren Approximationsfehler liegt bei Verwendung der Freundlich-Gleichung lediglich bei 2,2%, während er bei Langmuir 7,3% beträgt. Zieht man als Ver-

gleichskriterium die Mittelwerte der Korrelationskoeffizienten heran, so kommt man zu der gleichen Aussage. Zwischen den verwendeten Adsorbentien besteht kein signifikanter Unterschied. Die Approximationsparameter der gemessenen Isothermen sind im Anhang D mit Angabe der jeweiligen Korrelationskoeffizienten und Approximationsfehler zu finden.

Tab. 3.3: Approximation der Isothermen. Mittelwerte der Approximationsfehler und der Korrelationskoeffizienten.

Aktivkohlen	Anzahl an Isothermen	Approximationsfehler		Korrelationskoeffizient	
		Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir
PAK A 1420	63	2,9%	9,1%	0,994	0,951
CGF 1-3/100	183	2,0%	6,8%	0,990	0,958
C40/4 AR	18	2,1%	7,9%	0,995	0,961
Insgesamt	264	2,2%	7,3%	0,991	0,957

3.5.6 Fehlerrechnung

Generell muss bei einer Fehlerrechnung zwischen systematischen und statistischen Fehlern unterschieden werden. Der Einfluss von systematischen Fehlern der verwendeten Ausrüstung (falsch kalibrierte Messgeräte wie Kolben, Pipetten usw.) ist als sehr gering einzuschätzen. Auch bei der Durchführung der Experimente können systematische Fehler nicht völlig ausgeschlossen werden. Durch eine sehr sorgfältige Arbeitsweise wurden diese aber minimiert, daher wird auf eine eingehende Diskussion dieser Fehlerart verzichtet. Der Einfluss der für diese Arbeit relevanten statistischen Fehler wird im Folgenden ausführlich behandelt.

Bei der Ermittlung der einzelnen Standardabweichungen der verschiedenen Messgrößen σ_i wurde immer der wahrscheinlichste Fehler wie folgt berechnet:

$$\sigma_i = \frac{s_i}{\sqrt{n}} t_\alpha \quad (3.8)$$

Hierbei ist t_α der Faktor der Student- t -Verteilung, n ist die Anzahl der Messpunkte und s_i ist die Streuung der einzelnen Messgrößen.

Bei der Diskussion von Messfehlern ist immer strikt zwischen relativen und absoluten Fehlern zu unterscheiden. Innerhalb dieser Arbeit wurde ausschließlich der relativen Fehler und ihrer Minimierung Bedeutung zugemessen.

Die bei der Isothermenmessung generierten Messpunkte sind zweidimensionale Größen. Für jede Gleichgewichtskonzentration x_i wird die zugehörige Beladung q_i ermittelt. Jede dieser Größen ist mit einem statistischen Messfehler behaftet und wird separat betrachtet. Für beide

Größen wurde das *Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz* zur Abschätzung des statistischen Gesamtfehlers der berechneten Zielgröße verwendet [116].

Der Fehler für x_i setzt sich aus den Fehlern für $c_{i,eq}$ und für die Dichte der Lösung ρ_{Ls} zusammen. Da ρ_{Ls} durch eine Volumenmessung V_{Ls} und eine Wägung m_{Ls} bestimmt wurden, errechnet sich der absolute Fehler für den Molenbruch σ_{x_i} gemäß:

$$\sigma_{x_i} = \frac{M_{Lsm}}{M_i} \sqrt{\left(\frac{V_{Ls}}{m_{Ls}} \sigma_{c_{i,eq}}\right)^2 + \left(\frac{c_{i,eq}}{m_{Ls}} \sigma_{V_{Ls}}\right)^2 + \left(-\frac{c_{i,eq} V_{Ls}}{m_{Ls}^2} \sigma_{m_{Ls}}\right)^2} \quad (3.9)$$

Die Werte für die molaren Massen M_i und M_{Lsm} wurden aus Standardwerken [76] entnommen und als nicht fehlerbehaftete Konstanten betrachtet. Den größten Einfluss auf σ_{x_i} hat $\sigma_{c_{i,eq}}$. Für diesen Fehler wurden die bei der Kontrolle der Kalibrierung ermittelten Abweichungen übernommen (siehe 3.3.4). Für die Volumenmessung der Lösungen wurden 100mL Messkolben (DIN EN ISO 1042, Klasse A) mit einem statistischen Absolutfehler von $\sigma_{V_{Ls}} = \pm 0,1\text{mL}$ verwendet. Dies entspricht einem relativen Fehler von 0,1%. Der statistische Fehler der Wägungen $\sigma_{m_{Ls}}$ war in allen Fällen kleiner als $\pm 0,3\text{mg}$. Das wurde mit Hilfe von Wiederholungsmessungen ermittelt. Da die Massen m_{Ls} der untersuchten Lösungen in der Größenordnung von ca. 75g bis 90g lagen, betrug der relative Fehler lediglich 0,004% und war somit ohne praktische Bedeutung.

Auf den Fehler der Beladungen q_i haben vier Messgrößen einen Einfluss (siehe Tab. 3.4). Für den absoluten Gesamtfehler σ_{q_i} gilt:

$$\sigma_{q_i} = \sqrt{\left(\frac{V_i}{m_i} \sigma_{c_0}\right)^2 + \left(\frac{-V_i}{m_i} \sigma_{c_{i,eq}}\right)^2 + \left(\frac{(c_0 - c_{i,eq})}{m_i} \sigma_{V_i}\right)^2 + \left(-\frac{(c_0 - c_{i,eq}) V_i}{m_i^2} \sigma_{m_i}\right)^2} \quad (3.10a)$$

Den relativen Fehler erhält man durch Division von Gl. (3.10a) durch Gl. (3.6). Die molaren Massen können als nicht fehlerbehaftete Größen betrachtet werden und der Term $(c_0 - c_{i,eq})$ wird durch Δc_i ersetzt:

$$\frac{\sigma_{q_i}}{q_i} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{c_0}}{\Delta c_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{c_{i,eq}}}{\Delta c_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_i}}{V_i}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{m_i}}{m_i}\right)^2} \quad (3.10b)$$

Aus Gleichung (3.10b) lässt sich ein wichtiger Sachverhalt ableiten, nämlich dass die Differenz zwischen c_0 und $c_{i,eq}$ für relative Beladungsfehler von herausragender Bedeutung ist, da Δc_i bei den beiden ersten Termen der Gleichung im Nenner auftritt. Wenn Δc_i klein wird,

dann sind die Terme selbst groß. Dieser Sachverhalt wurde auch bei der Wahl der experimentellen Parameter (c_0 , m_i , V_i) berücksichtigt. Ein Wert von $c_{i,eq} \leq c_0/2$ hat sich als sinnvoll erwiesen.

Tab. 3.4: Fehlerquellen bei der Ermittlung der Beladung.

Fehlerquelle	Relativer Fehler
Gleichgewichtskonzentration $c_{i,eq}$	$\pm 1,5\%$ bis $5,0\%$
Startkonzentration c_0	$\pm 1,5\%$
Ansatzvolumen V_i	$\pm 0,15\%$
Masse des Adsorbens m_i	$\pm 0,015\%$ bis $0,075\%$

Zur weiteren Veranschaulichung wird die Fehlerrechnung am Beispiel zweier Messpunkte für das System 2-Propanol/4-Methoxyphenol/PAK A 1420 (siehe Abb. 3.1) gezeigt. Es handelt sich hierbei um den höchsten und um den niedrigsten Wert. Die beiden Werte wurden in zwei voneinander unabhängigen Messreihen aufgenommen. In Tab. 3.5 werden alle Parameter der beiden Punkte zusammen mit ihrer relativen und absoluten Messunsicherheit wiedergeben. Um den Einfluss der einzelnen Größen auf den Gesamtfehler der Beladung zu verdeutlichen, wurden die einzelnen Terme (siehe Gleichung 3.10a) separat berechnet. Hierbei wird deutlich, dass die Messunsicherheit der Startkonzentration dominant für den Gesamtfehler von q_i ist. Bei Gleichgewichtskonzentrationen $c_{i,eq}$, die wesentlich kleiner als c_0 sind, kann der Relativfehler von q_i mit dem von c_0 gleichgesetzt werden, weil $\sigma_{c_0} \gg \sigma_{c_{i,eq}}$ gilt. Ein häufiges Problem in der Messtechnik, nämlich dass niedrige Konzentrationen mit einem höheren relativen Messfehler behaftet sind als hohe, ist im vorliegenden Fall daher bedeutungslos.

Tab. 3.5: Beispiel für die Fehlerrechnung der Beladung.

	Messpunkt 1: niedrig			Messpunkt 2: hoch		
	Wert	Abs. Fehler	Rel. Fehler	Wert	Abs. Fehler	Rel. Fehler
c_0	647,0 \pm 9,7 mg/L		$\pm 1,5\%$	1000,0 \pm 27,8 mg/L		$\pm 1,5\%$
$c_{i,eq}$	10,2 \pm 0,2 mg/L		$\pm 2,0\%$	750,0 \pm 8,7 mg/L		$\pm 1,5\%$
$V_{i,Ls}$	20,0 \pm 0,03 mL		$\pm 0,15\%$	20,0 \pm 0,03 mL		$\pm 0,15\%$
$m_{i,Ads}$	1989,9 \pm 0,3 mg		$\pm 0,015\%$	400 \pm 0,3 mg		$\pm 0,04\%$
Term 1	C_0	0,000095	(%g/g) ²	c_0	0,0193	(%g/g) ²
Term 2	$c_{i,eq}$	0,00000004	(%g/g) ²	$c_{i,eq}$	0,00189	(%g/g) ²
Term 3	$V_{i,Ls}$	0,00000092	(%g/g) ²	$V_{i,Ls}$	0,0000035	(%g/g) ²
Term 4	$m_{i,Ads}$	0,0000000002	(%g/g) ²	$m_{i,Ads}$	0,000000002	(%g/g) ²
q_i	0,64 \pm 0,0098 (%g/g) $\pm 1,5\%$			1,25 \pm 0,146 (%g/g) $\pm 11,7\%$		

In über 90% der Fälle betrug das Volumen der Ansätze 20mL. Die Zugabegenauigkeit liegt bei $\pm 30\mu\text{L}$, was einem relativen Fehler von $\pm 0,15\%$ entspricht. Bei der Verwendung anderer Volumina ändert sich der relative Fehler nur geringfügig. Für die Gesamtgenauigkeit war σ_{V_i} nur von geringer Bedeutung. Die Messunsicherheit bei den Wägungen war bei den gewählten Randbedingungen ohne praktische Auswirkung auf den Gesamtfehler.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Fehler bei den gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen in der Größenordnung zwischen 1,0 und 2,0% lagen, während die Fehler bei den Beladungen größtenteils im Bereich zwischen 5 und 10% waren.

3.5.7 Messdatenbank

In einer Datenbank wurden alle Isothermen, Messreihen, Messpunkte sowie die verwendeten Chemikalien und Adsorbentien mit all ihren Eigenschaften eingegeben und miteinander verknüpft. Zu den Funktionen des Programms gehört die Auswertung der Messreihen, der Vergleich von Isothermen sowie die Planung und Arbeitsvorbereitung von neuen Experimenten. Die Realisierung erfolgte mit dem Datenbankprogramm Access von Microsoft.

3.6 Quantenmechanische Berechnung von Moleküleigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an verschiedenen Stellen quantenmechanische Berechnungen durchgeführt, um Moleküleigenschaften im Zusammenhang mit Adsorptionsergebnissen besser diskutieren zu können. Hierzu wurde das Programm „*ChemBio3D Ultra*“ der Firma Cambridge Soft verwendet [117]. Es handelt sich hierbei um eine Anwendersoftware, die die gängigsten quantenmechanischen Methoden sowie eine Vielzahl an Lösungsalgorithmen beinhaltet. Für alle Berechnungen in dieser Arbeit wurde das Hartree-Fock-Verfahren mit dem Basissatz 6-21G unter Verwendung eines abgeschlossenen Schalenmodells gewählt, weil es ein bewährtes Verfahren mit einer hinreichenden Genauigkeit bei gleichzeitig akzeptablen Rechenzeiten ist [81].

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit ist nach den gefundenen Hauptinflussfaktoren gegliedert. Das sind die räumliche Ausdehnung und Dichte der π -Elektronen, die Polarität der beteiligten Moleküle und ihr Grad an sterischer Komplexität.

4.1 Einfluss der π -Elektronendichte

4.1.1 Doppelbindung

Um den Einfluss von olefinischen Doppelbindungen auf die Adsorption zu ergründen, wurden mehrere Experimente unternommen, in denen die Struktur des Lösungsmittels lediglich hinsichtlich einer Doppelbindung variiert wurde. So wurde die Adsorption von 4-Methoxyphenol (MeHQ) **1** aus 2-Propen-1-ol **2** mit der aus 1-Propanol **3** gegenübergestellt. Als Adsorbens wurde die Aktivkohle PAK A 1420 verwendet.

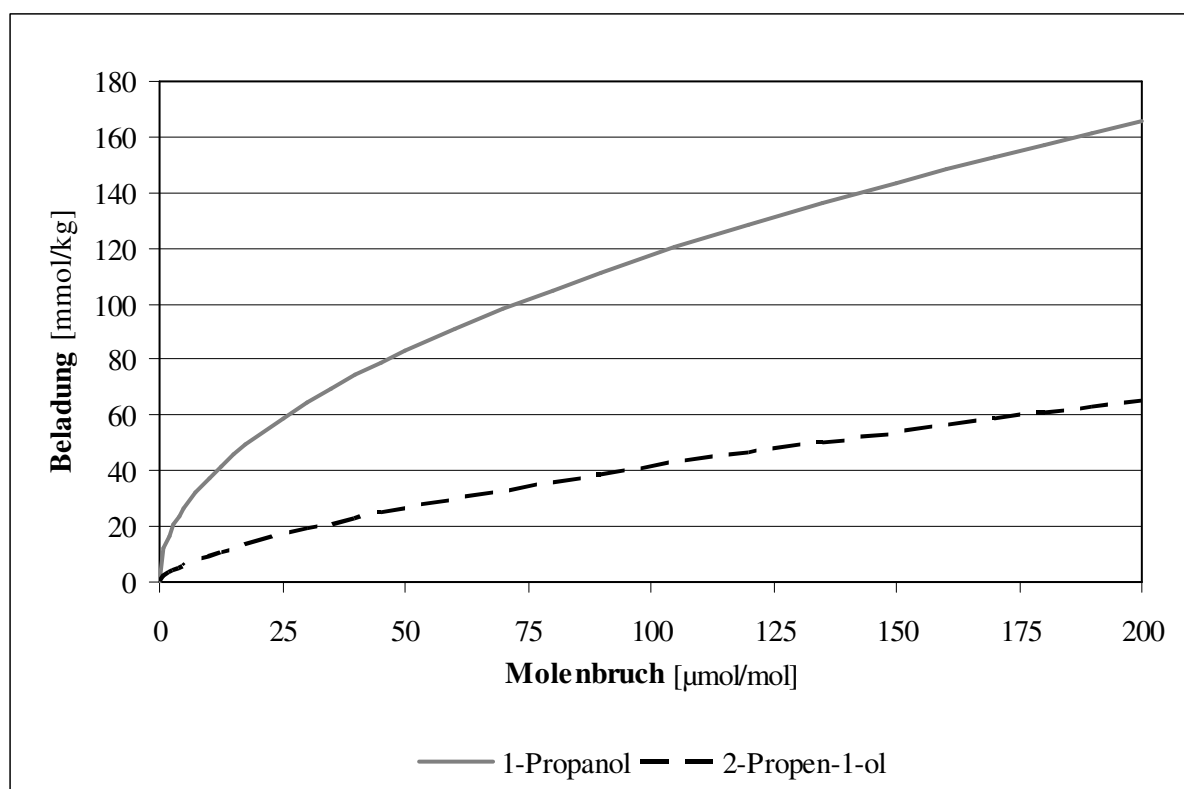


Abb. 4.1: Isothermen von MeHQ in 1-Propanol und 2-Propen-1-ol mit PAK A 1420.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4.1 dargestellt. Das Adsorptiv **1** wird aus dem olefinischen Allylalkohol **2** wesentlich schwächer adsorbiert als aus seinem Analogon 1-Propanol **3**, das keine Doppelbindung hat. Bei einer Gleichgewichtskonzentration von $c_{eq} = 10^{-4} \text{ mol/mol}$ misst man bei 1-Propanol eine Beladung von $q_{eq} = 117 \text{ mmol/kg}$. Bei dem Lösungsmittel **2** liegt die Be-

ladung beim gleichen Molenbruch bei einem Wert von $q_{eq} = 41,5 \text{ mmol/kg}$ und ist somit um etwa den Faktor 2,8 niedriger.

Die vollständigen experimentellen Daten sind im Anhang D zu finden.

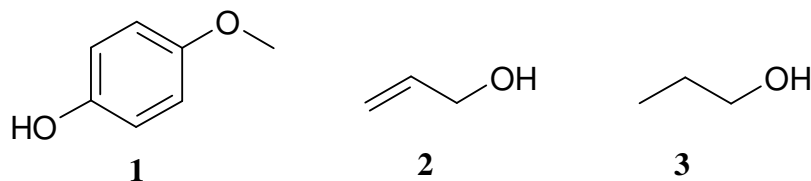


Abb. 4.2: Strukturformeln von 4-Methoxyphenol, 1-Propanol und 2-Propen-1-ol.

Betrachtet man die Adsorption als einen Prozess, bei dem Lösungsmittelmoleküle und Adsorptivmoleküle um die freien Plätze auf dem Adsorbens konkurrieren, so bedeutet dies im Umkehrschluss, dass chemische Verbindungen mit Doppelbindungen besser adsorbiert werden als ähnliche Stoffe ohne dieses Strukturelement. Die Erklärung hierfür ist, dass Aktivkohlen eine graphitähnliche Struktur haben und somit zu einem großen Teil aus sp^2 -hybridisierten C-Atomen bestehen [118, 119]. Olefinische Verbindungen haben ebenfalls sp^2 -hybridisierte C-Atome. Da chemisch ähnliche Verbindungen untereinander vielfach anziehende Wechselwirkungen ausbilden können, ist für olefinische Verbindungen eine hohe Affinität zu Aktivkohlen zu erwarten. Die Wechselwirkung wird als π - π -Wechselwirkung bezeichnet und beschreibt die Überlagerung von π -Orbitalen des Adsorbens und des Adsorptivs [118]. Ähnliche Wechselwirkungen, zwischen Silber- bzw. Kupferionen und Alkenen sind literaturbekannt und werden ebenfalls als π - π -Wechselwirkung bezeichnet [120-123]. Man geht in diesem Fall davon aus, dass es sich um schwache kovalente Bindungen handelt, die zu einer Komplexbindungen führen.

Die Adsorption von Alkanen an Aktivkohlen beruht dagegen ausschließlich auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die eine schwächere Bindungsstärke haben.

Der gefundene Sachverhalt wurde durch weitere Experimente mit ähnlich voneinander verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Dies sollte zum einen der Verifizierung der bisherigen Ergebnisse dienen. Zum anderen sollten aussagekräftige Zahlen zu den quantitativen Unterschieden generiert werden. Hierzu wurde die Adsorption von 4-Methoxyphenol aus Methacrylaten und Isobuttersäureestern verglichen. In Abb. 4.3 wird eine Auswahl der verwendeten Lösungsmittelmoleküle gezeigt. Isobuttersäure-*n*-butylester (IsoBu) **4** und *n*-Butylmethacrylat (*n*BuMA) **6** sind zueinander analoge Verbindungen mit gleichem strukturellem Aufbau. Sie unterscheiden sich nur hinsichtlich einer Doppelbindung, die bei den Methacrylaten zwischen dem C2- und dem C3-Atom des Säurerestes der Verbindung vorliegt. Für die Ver-

bindungen Isobuttersäure-*n*-hexylester (IsoHex) **5** und *n*-Hexylmethacrylat (*n*HexMA) **7** gilt das Gleiche, jedoch mit dem Unterschied, dass der Alkoholrest der Ester um eine Ethyleneinheit länger ist.

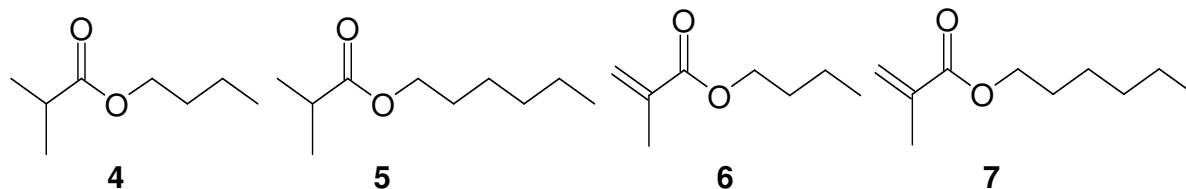


Abb. 4.3: Strukturformeln der verwendeten Isobuttersäureester und Methacrylate.

In Abb. 4.4 werden die Adsorptionsisothermen von 4-Methoxyphenol in diesen vier Lösungsmitteln gezeigt. Als Adsorbens wurde die Aktivkohle CGF 1-3/100 eingesetzt. Im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich werden bei den Isobuttersäureestern etwa um den Faktor zwei höhere Beladungen als bei den Methacrylaten gemessen. Dies gilt sowohl für die Unterschiede zwischen **4** und **6** sowie zwischen **5** und **7**. Bei den längerkettigen Verbindungen **5** und **7** liegen die gemessenen Beladungen unter denen der kürzerkettigen Lösungsmittel **4** und **6**. Da dieser Sachverhalt an späterer Stelle (siehe Kap. 4.2.2) noch ausführlich behandelt wird, soll er hier nicht weiter erörtert werden.

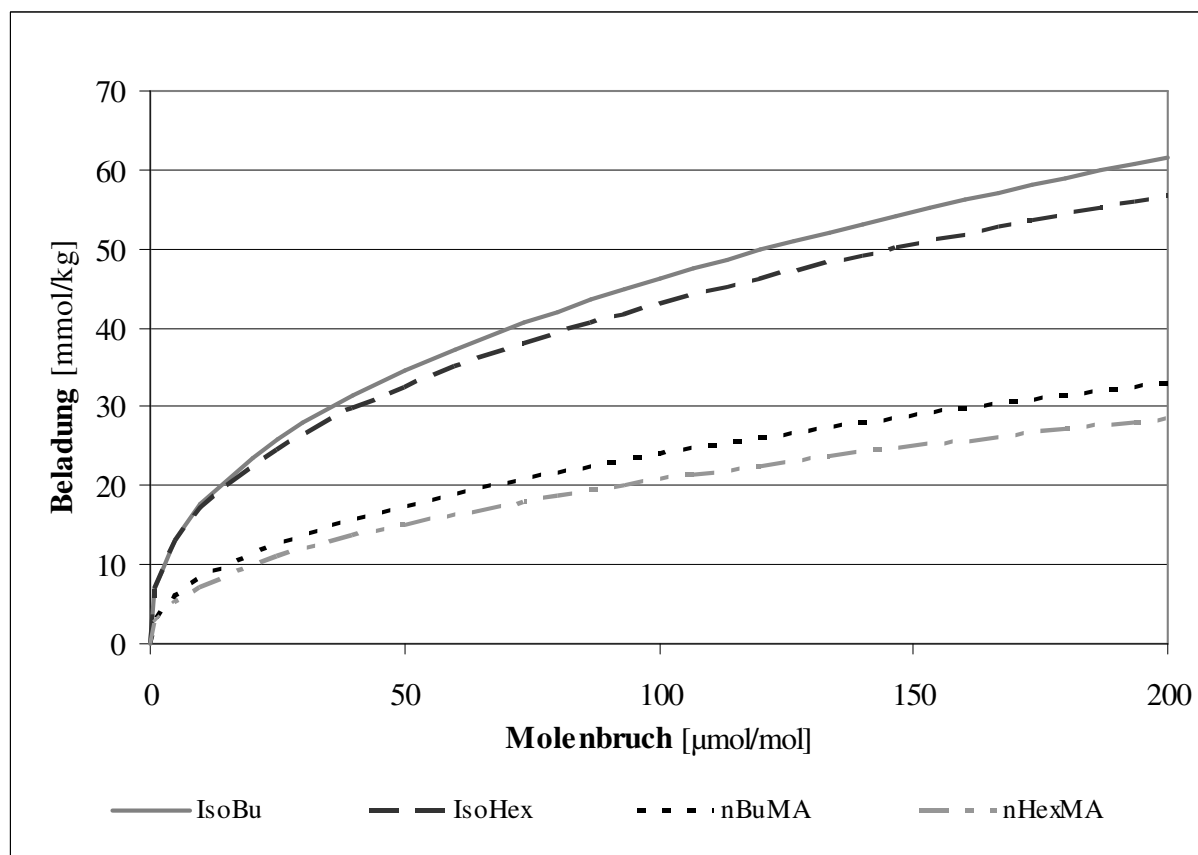


Abb. 4.4: Isothermen von MeHQ in Isobuttersäureestern und Methacrylaten mit CGF 1-3/100.

Die relativen Unterschiede zwischen Estern und Methacrylaten liegen in der gleichen Größenordnung wie beim Vergleich von 1-Propanol und Allylalkohol. Die absoluten Beladungen bei **2** und **3** waren allerdings höher.

Neben den in Abb. 4.3 gezeigten Verbindungspaaren wurden auch die Unterschiede zwischen Paaren mit Methyl- und Ethylresten untersucht. Des Weiteren wurden zwei Adsorptive, die 4-Methoxyphenol ähnlich sind, und eine zweite Aktivkohle verwendet. Insgesamt wurde die Gegenüberstellung Methacrylat/Isobuttersäure 14mal untersucht. Vergleicht man die Beladungen über den gesamten Konzentrationsbereich hinweg, so findet man im Mittel aller Vergleichspaare und Messpunkte eine um den Faktor 3,2 höhere Beladung bei nicht olefinischen Lösungsmitteln. Eine genaue Zusammenstellung der einzelnen Vergleiche kann Tab. 4.1 entnommen werden.

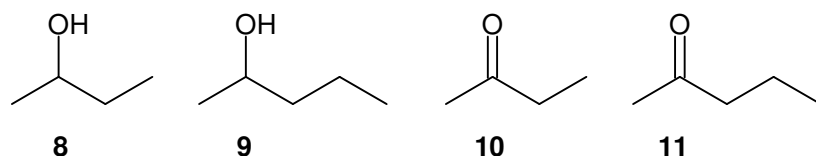


Abb. 4.5: Strukturformeln der verwendeten Ketone und Alkohole.

Neben den homoatomaren C-C-Doppelbindungen wurde auch die Auswirkung von heteroatomaren Doppelbindungen untersucht. Hierzu wurden die Unterschiede zwischen Ketonen und sekundären Alkoholen vermessen. In Abb. 4.5 sind exemplarisch einige Strukturformeln der untersuchten Verbindungen dargestellt. Der sekundäre Alkohol 2-Butanol **8** unterscheidet sich im Vergleich zum Keton 2-Butanon **10** lediglich durch eine C-O-Doppelbindung. Die homologen Verbindungen 2-Pentanol **9** und 2-Pentanon **11** sind um eine Methylengruppe länger. Bei beiden Stoffgruppen handelt es sich um polare Lösungsmittel, deren Polarität allerdings in der gleichen Größenordnung liegt.

Durch diese Untersuchungsreihe wurde der Trend bestätigt. Abb. 4.6 zeigt die Adsorptionsisothermen von 4-Methoxyphenol aus 2-Butanon **10** und 2-Pentanon **11** sowie die Isothermen der zugehörigen Alkohole 2-Butanol **8** und 2-Pentanol **9** bei Verwendung der Aktivkohle CGF 1-3/100 als Adsorbens. Man erkennt, dass die Adsorption bei den alkoholischen Lösungsmitteln zu höheren Beladungen führt als bei vergleichbaren Ketonen mit gleicher Länge der Kohlenstoffatomkette. Im Mittel aller Messungen sind die Beladungen um etwa den Faktor 2,5 höher.

Dies führt zu der Erkenntnis, dass im Lösungsmittelmolekül auftretende C-C- und C-O-Doppelbindungen eine vergleichbare Auswirkung auf den Adsorptionsprozess haben. In bei-

den Fällen wird das Lösungsmittel mit Doppelbindung stärker an das Adsorbens gebunden und belegt somit häufiger potentielle Bindungsstellen, was sich in einer niedrigen Beladung der Aktivkohlen mit dem Adsorptiv niederschlägt. Das Ausmaß der Beladungsabsenkung durch unpolare C-C-Doppelbindungen ist um etwa 20% stärker als bei Carbonylgruppen (siehe Tab. 4.1.).

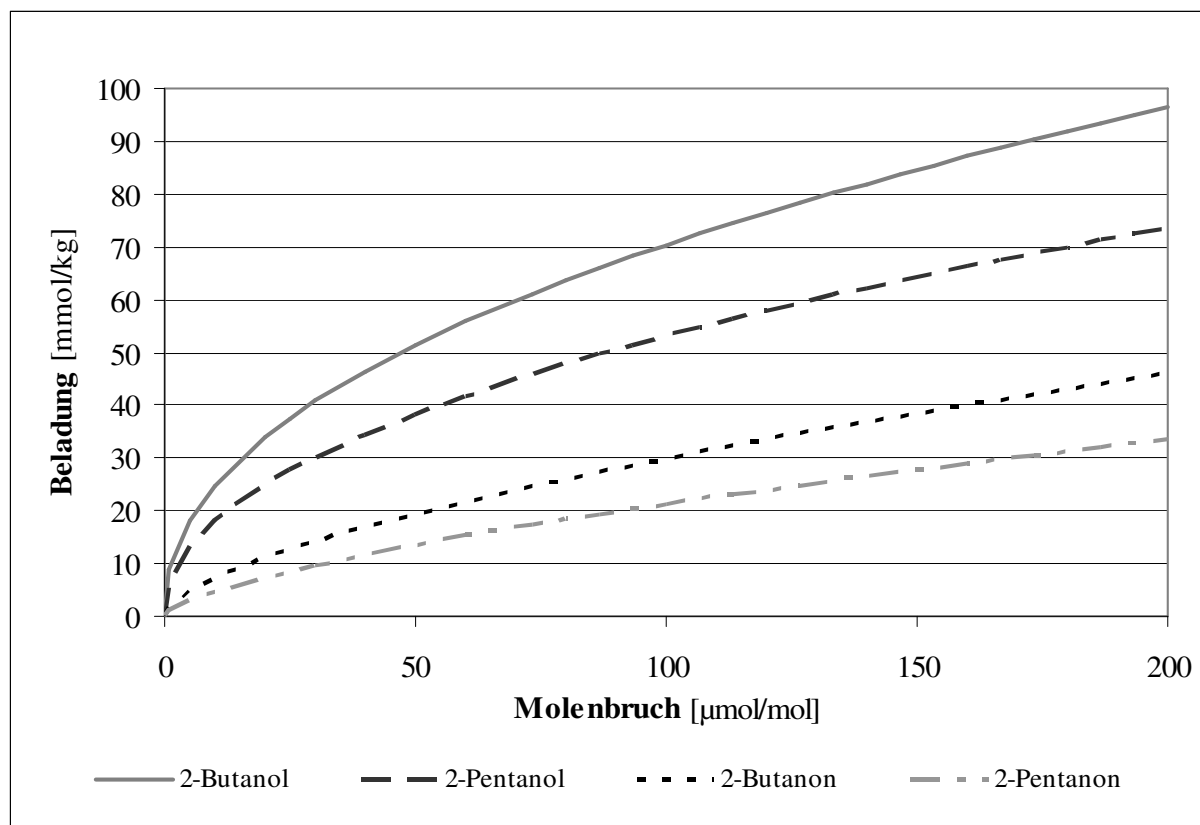


Abb. 4.6: Isothermen von MeHQ in Ketonen und sekundären Alkoholen mit CGF 1-3/100.

Um eine ausreichende Datenbasis zu schaffen, wurde dieses Phänomen mehrfach untersucht. Hierzu wurde eine analoge Vorgehensweise wie im Fall der Ester und Methacrylate gewählt. Die Messungen wurden mit zwei Aktivkohlen und drei Adsorptiven wiederholt. Als Lösungsmittel wurden die linearen C3- bis C6-Ketone eingesetzt. Insgesamt wurden 16 Lösungsmittelpaare untersucht und die Ergebnisse gegenübergestellt. Die Daten sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

4.1.2 Dreifachbindung

Zur Untersuchung des Einflusses von Dreifachbindungen wurde die Adsorption von 4-Methoxyphenol aus den Lösungsmitteln Methanol **12** und Acetonitril **13** miteinander verglichen. Die Strukturformeln der beiden Verbindungen können Abb. 4.7 entnommen werden. Bei beiden Stoffen handelt es sich um handelsübliche Lösungsmittel mit einer ähnlichen Struktur und einer hohen Polarität.



Abb. 4.7: Strukturformeln von Methanol und Acetonitril.

In Abb. 4.8 werden die Ergebnisse für die Adsorption von MeHQ mit der Feinpulveraktivkohle PAK A 1420 dargestellt. Die Messungen ergeben im Mittel 80% höhere Beladungen für Methanol. Allerdings sind die relativen Unterschiede zwischen den beiden Lösungsmitteln geringer als zwischen den Lösungsmitteln mit und ohne Doppelbindung. Das Experiment wurde zweimal variiert, einmal mit einer anderen Aktivkohle und ein zweites Mal mit einem anderen Adsorptiv. Der beobachtete Trend wurde in allen untersuchten Fällen vorgefunden.

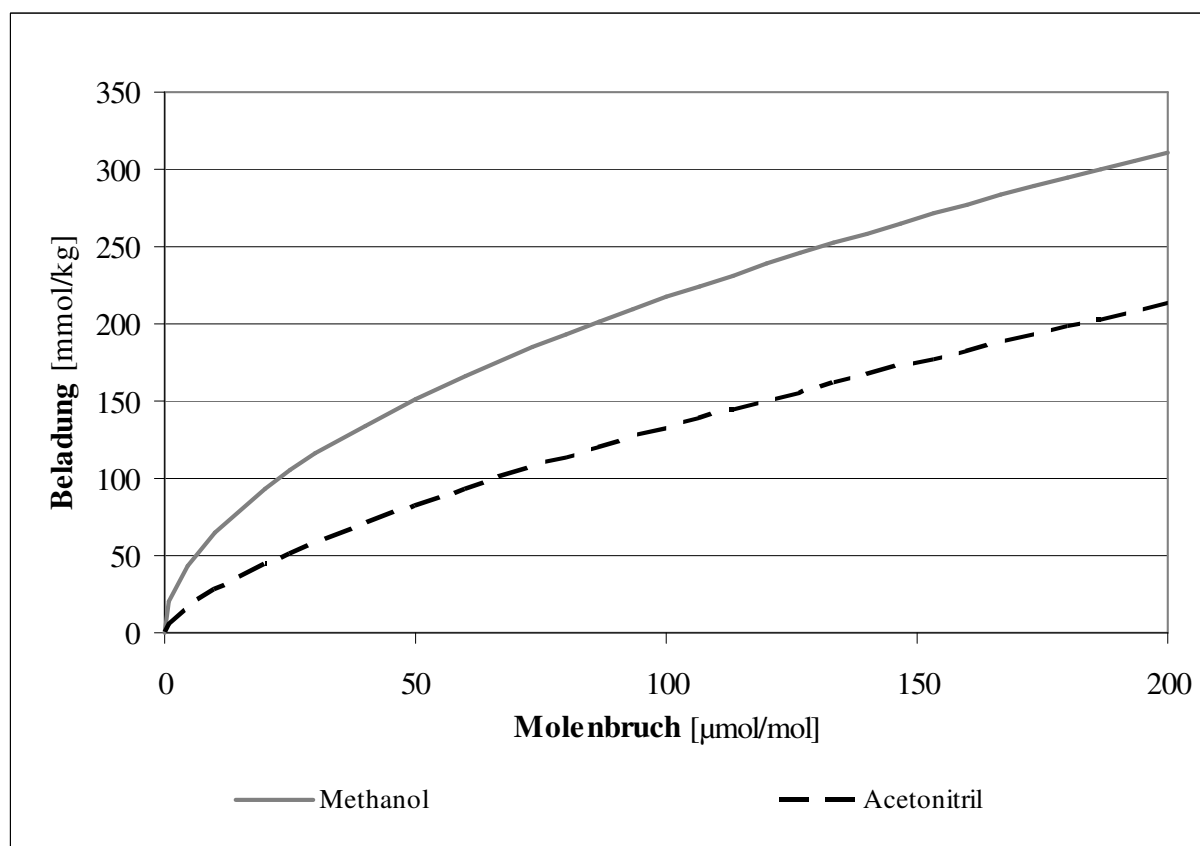


Abb. 4.8: Isothermen von MeHQ in Methanol und Acetonitril mit PAK A 1420.

Einschränkend ist jedoch anzumerken, dass die Ähnlichkeit der beiden Lösungsmittel Methanol und Acetonitril nicht in dem hohen Maß gegeben ist, wie es bei den anderen Vergleichspaaren der Fall ist. Die Unterschiede im Hinblick auf die Strukturen und die Größenverhältnisse sind gering. Beide Stoffe haben die gleiche Anzahl an Atomen und bis auf den Winkel der C-O-H-Gruppe (109° statt 180° wie bei $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) auch die gleiche geometrische Konstellation. Die Oberfläche und das Volumen von Methanol sind ca. 13% kleiner als bei Aceto-

nitril. Allerdings ist die Polarität der $C\equiv N$ -Bindung höher als die der Hydroxygruppe. Während das O-Atom des Alkohols lediglich eine Partialladung von -0,36e hat, liegt die Partialladung des N-Atoms mit -0,50e fast um 50% darüber. Trotz dieser Unterschiede zwischen den beiden Lösungsmitteln besteht an der qualitativen Aussage kein Zweifel.

Geeignete Lösungsmittel für ein Vergleichssystem Einfach-/Dreifachbindung oder Doppel-/Dreifachbindung zu finden, ist aus mehreren Gründen schwierig. Die nahe liegende Gegenüberstellung von Acetonitril und Aminoethan scheitert am niedrigen Siedepunkt (17°C) der Aminoverbindung.

Die vorstehend genannten Eigenschaften der beiden Lösungsmittelmoleküle wurden mit einem einfachen quantenchemischen Rechenprogramm ermittelt [117]. Die verwendete Methode wird in Kap. 3.6 beschrieben.

Abschließend kann gesagt werden, dass Adsorptive aus Lösungsmitteln mit Mehrfachbindung schlechter auf Aktivkohle adsorbiert werden als aus Lösungsmitteln ohne diese funktionelle Einheit. Die Beladungen sind im Durchschnitt etwa um den Faktor 2,8 niedriger. Die genauen Unterschiede zwischen allen untersuchten Paaren sind in Tab. 4.1 zu finden.

Tab. 4.1: Gegenüberstellung der Beladungen von Adsorptionsexperimenten. Vergleich von Lösungsmitteln mit und ohne Mehrfachbindung. Der angegebene *Faktor* vergleicht die Beladungen für 20 Messpunkte, die gleichmäßig über den Messbereich verteilt sind. Er ist der Mittelwert des Quotienten der jeweiligen Beladungen bei diesen Punkten.

Adsorbens	Adsorptiv	Lösungsmittelpaar	Faktor
PAK A 1420	MeHQ	1-Propanol / 2-Propen-1-ol	3,10
PAK A 1420	MeHQ	Isobuttersäuremethylester / Methylmethacrylat	5,87
PAK A 1420	MeHQ	Isobuttersäureethylester / Ethylmethacrylat	4,94
PAK A 1420	MeHQ	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester / <i>n</i> -Butylmethacrylat	4,01
PAK A 1420	MeHQ	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester / <i>n</i> -Hexylmethacrylat	3,91
CGF 1-3/100	MeHQ	Isobuttersäuremethylester / Methylmethacrylat	2,44
CGF 1-3/100	MeHQ	Isobuttersäureethylester / Ethylmethacrylat	2,45
CGF 1-3/100	MeHQ	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester / <i>n</i> -Butylmethacrylat	1,97
CGF 1-3/100	MeHQ	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester / <i>n</i> -Hexylmethacrylat	2,14
CGF 1-3/100	EtHQ	Isobuttersäuremethylester / Methylmethacrylat	3,35
CGF 1-3/100	EtHQ	Isobuttersäureethylester / Ethylmethacrylat	2,45
CGF 1-3/100	EtHQ	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester / <i>n</i> -Hexylmethacrylat	2,94
CGF 1-3/100	<i>n</i> PrHQ	Isobuttersäuremethylester / Methylmethacrylat	3,08
CGF 1-3/100	<i>n</i> PrHQ	Isobuttersäureethylester / Ethylmethacrylat	2,52
CGF 1-3/100	<i>n</i> PrHQ	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester / <i>n</i> -Hexylmethacrylat	2,71

Tab. 4.1: Gegenüberstellung der Beladungen von Adsorptionsexperimenten (Fortsetzung).

Adsorbens	Adsorptiv	Lösungsmittelpaar	Faktor
PAK A 1420	MeHQ	2-Propanol / Aceton	2,70
PAK A 1420	MeHQ	2-Butanol / 2-Butanon	2,45
PAK A 1420	MeHQ	2-Pentanol / 2-Pentanon	2,37
PAK A 1420	MeHQ	2-Hexanol / 2-Hexanon	1,70
CGF 1-3/100	MeHQ	2-Propanol / Aceton	2,62
CGF 1-3/100	MeHQ	2-Butanol / 2-Butanon	2,84
CGF 1-3/100	MeHQ	2-Pentanol / 2-Pentanon	2,50
CGF 1-3/100	MeHQ	2-Hexanol / 2-Hexanon	2,32
CGF 1-3/100	EtHQ	2-Propanol / Aceton	2,76
CGF 1-3/100	EtHQ	2-Butanol / 2-Butanon	3,21
CGF 1-3/100	EtHQ	2-Pentanol / 2-Pentanon	2,80
CGF 1-3/100	EtHQ	2-Hexanol / 2-Hexanon	1,85
CGF 1-3/100	nPrHQ	2-Propanol / Aceton	2,49
CGF 1-3/100	nPrHQ	2-Butanol / 2-Butanon	3,25
CGF 1-3/100	nPrHQ	2-Pentanol / 2-Pentanon	2,66
CGF 1-3/100	nPrHQ	2-Hexanol / 2-Hexanon	1,74
PAK A 1420	MeHQ	Methanol / Acetonitril	1,80
CGF 1-3/100	MeHQ	Methanol / Acetonitril	1,50
CGF 1-3/100	EtHQ	Methanol / Acetonitril	1,50

Durch Messung der maximalen Löslichkeit von MeHQ in den untersuchten Lösungsmitteln konnte festgestellt werden, dass sich diese nur in geringem Umfang unterscheidet. Für die untersuchten Methacrylate liegt die maximale Löslichkeit von 4-Methoxyphenol beispielsweise bei ca. 0,53mol/mol, während sie innerhalb der Esterverbindungen mit Werten zwischen 0,54 und 0,56mol/mol nur unwesentlich höher ist. Folglich kann man ausschließen, dass die gemessenen Unterschiede auf Löslichkeitseffekte zurückzuführen wären. Eine genaue Aufstellung zu den Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchungen ist in Anhang B zu finden.

4.1.3 Substituenten am Phenolring

Der Einfluss der π -Elektronen kommt auch bei den Adsorptiven zum Tragen. Die Untersuchung erfolgte über eine Änderung der π -Elektronendichte durch systematische Variation der Substituenten am Phenolring. Die π -Elektronendichte beeinflusst die potentielle Energie der Molekülorbitale. Durch eine hohe Elektronendichte erhöht sich die potentielle Energie der besetzten Orbitale, während die potentielle Energie der unbesetzten Orbitale nur geringfügig beeinflusst wird [81].

Substituenten üben immer einen induktiven Effekt auf den aromatischen Ring aus, was im Falle einer elektronenschiebenden Gruppe (z.B. Alkylgruppe oder Hydroxygruppe) zu einer Erhöhung und bei einer elektronenziehenden Gruppe (z.B. Nitrogruppe oder Halogenatom) zu einer Erniedrigung der π -Elektronendichte des Rings führt. Wenn das Atom des Substituenten, das direkt an den Ring gebunden ist, nicht sp^3 -hybridisiert ist und somit über π -Elektronen verfügt, übt der Substituent neben dem induktiven Effekt noch zusätzlich einen mesomeren Effekt auf das aromatische System aus, der sowohl positiv (elektronenziehend) als auch negativ (elektronenschiebend) sein kann [77].

Durch die zielgerichtete Änderung der Substituenten hinsichtlich ihrer Zahl und Art wurde die π -Elektronendichte der eingesetzten Adsorptive variiert, um die Wirkung auf das Adsorptionsverhalten zu ermitteln. Das Adsorptionsverhalten der einzelnen Spezies wurde durch Messung der Isothermen ermittelt, die elektronischen Eigenschaften wurden durch die Aufnahme der UV-Spektren der Adsorptive bestimmt.

Die Experimente gliedern sich nach zwei unterschiedlichen Fragestellungen. Zum einen wurde der Einfluss der Anzahl der Substituenten auf die zu erzielenden Beladungen untersucht. Zum anderen wurde der Einfluss der Art der Substituenten ermittelt.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurde die Adsorption von Phenol **14** mit der von 1,2-Dihydroxybenzen (Catechol) **15** sowie die von 4-*tert*-Butylphenol **16** mit der von 4-*tert*-Butyl-1,2-dihydroxybenzen (4-*tert*-Butylcatechol) **17** gegenüberstellend untersucht. Die Strukturformeln dieser Adsorptive können Abb. 4.9 entnommen werden.

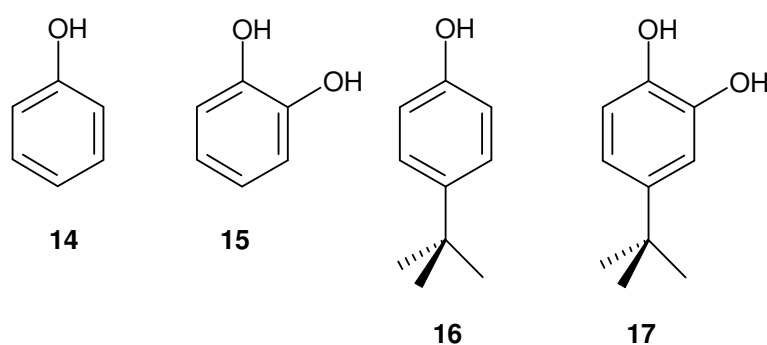


Abb. 4.9: Strukturformeln von Penolderivaten mit einer und zwei Hydroxygruppen.

Die Adsorptive **14** und **15** unterscheiden sich strukturell genau wie die Verbindungen **16** und **17** um eine Hydroxygruppe von einander. In Abb. 4.10 sind die Isothermen dieser Verbindungen abgebildet. Als Lösungsmittel wurde Ethanol eingesetzt. Als Adsorbens wurde die granulierten Aktivkohle CGF 1-3/100 verwendet. Sowohl bei der Gegenüberstellung von **14** mit **15** als auch beim Vergleich von **16** und **17** ist zu erkennen, dass die Verbindungen mit

zwei Hydroxygruppen stärker adsorbiert werden als die Verbindungen mit nur einer Hydroxygruppe. Des Weiteren erkennt man, dass der sperrige und voluminöse *tert*-Butylsubstituent zu einer Absenkung der Beladungen führt. Betrachtet man das Verhalten der vier Adsorptive im Gesamtzusammenhang, so ergibt sich, dass die Verringerung der Beladung durch die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe durch eine zweite Hydroxygruppe überkompensiert wird, da die Beladung von 4-*tert*-Butylcatechol höher ist als die von Phenol. Der Einfluss von sperrigen Substituenten wird an später Stelle noch ausführlich behandelt (siehe Kap. 4.3.5).

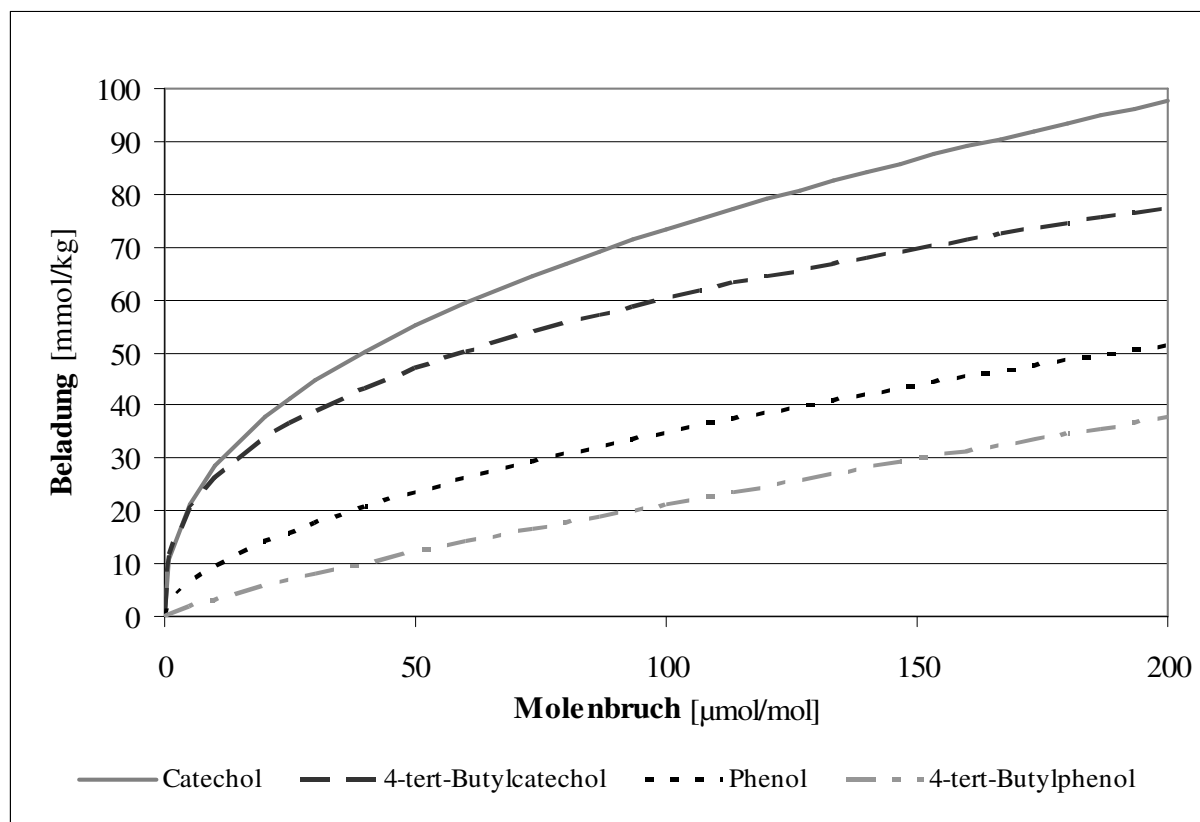


Abb. 4.10: Darstellung des Effekts der Mehrfachsubstitution.

Die oben genannten Experimente wurden insgesamt in sechs verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Hierzu wurden die primären Alkohole von Methanol bis 1-Hexanol verwendet. In allen Fällen konnte die gleiche Tendenz beobachtet werden.

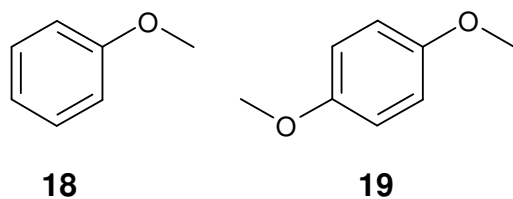


Abb. 4.11: Strukturformeln von Methoxybenzen **18** und von 1,4-Dimethoxybenzen **19**.

Zur weiteren Untersuchung dieses Sachverhalts wurden die Adsorptionsisothermen von Methoxybenzen (*Anisol*) **18** und 1,4-Dimethoxybenzen **19** verglichen. Wie der Abb. 4.11 ent-

nommen werden kann, unterscheiden sich die beiden Adsorptive durch ihre Anzahl an Methoxysubstituenten.

Die Adsorptionsisothermen der beiden Verbindungen in Methanol sind in Abb. 4.12 dargestellt. Es wurde erneut die Aktivkohle CGF 1-3/100 verwendet. Mit der zweifach substituierten Verbindung wurden im Mittel die 2,5fachen Beladungen gemessen. Die Messungen wurden in den Alkoholen Ethanol, 1-Propanol und 1-Butanol wiederholt. Hierdurch wurde der gefundene Trend bestätigt. Der relative Abstand der beiden Isothermen verringert sich nur marginal.

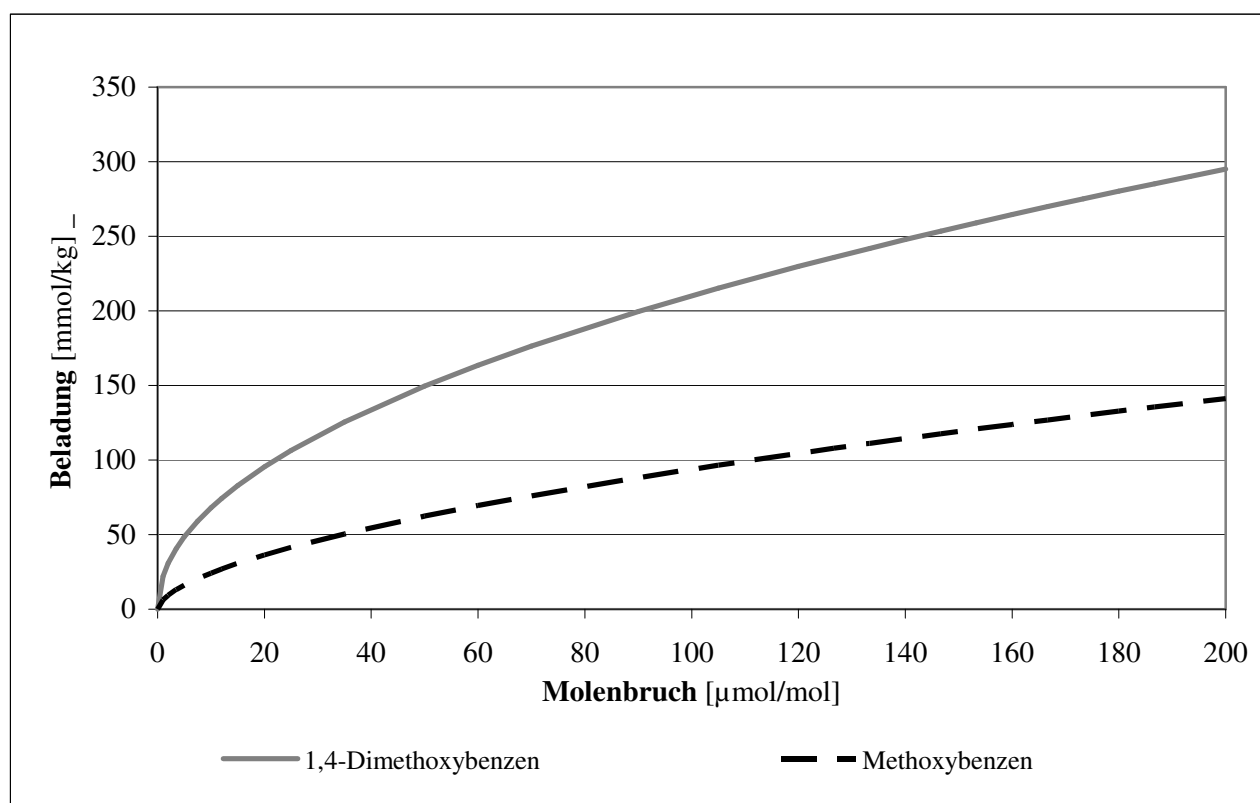


Abb. 4.12: Darstellung des Effekts der Mono- und Disubstitution mit Methoxygruppen.

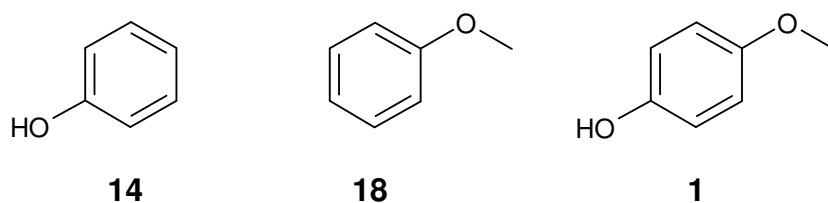


Abb. 4.13: Gegenüberstellung der Strukturformeln von Phenol **14**, Methoxybenzen **18** und 4-Methoxyphenol **1**.

In einer dritten Versuchsreihe zu dieser Fragestellung sollte überprüft werden, ob der Effekt der Beladungserhöhung durch eine Erhöhung der Anzahl an Substituenten auch auftritt, wenn die Substituenten gemischter Natur sind. Dies geschah durch eine Gegenüberstellung der drei Verbindungen Phenol **14**, Methoxybenzen **18** und Methoxyphenol **1** (siehe Abb. 4.13). Ad-

sorptiv **1** enthält die zwei Substituenten, während die beiden anderen Verbindungen jeweils nur einen Substituenten haben.

Das Ergebnis dieses Vergleichs ist in Abb. 4.14 zu sehen. Die mit MeHQ gemessenen Beladungen sind wesentlich höher als die bei Verwendung der anderen beiden Verbindungen ermittelten Werte. Während im Vergleich zu Methoxybenzen die MeHQ-Beladungen nur um ca. 70% höher sind, sind sie verglichen mit Phenol um etwa den Faktor drei höher. Es wurden wieder die gleichen Lösungsmittel und die gleiche Aktivkohle verwendet. Bei den längerketigen Lösungsmitteln (1-Butanol, 1-Pentanol usw.) wurden die gleichen Tendenzen wie bei den Kurzkettigen beobachtet.

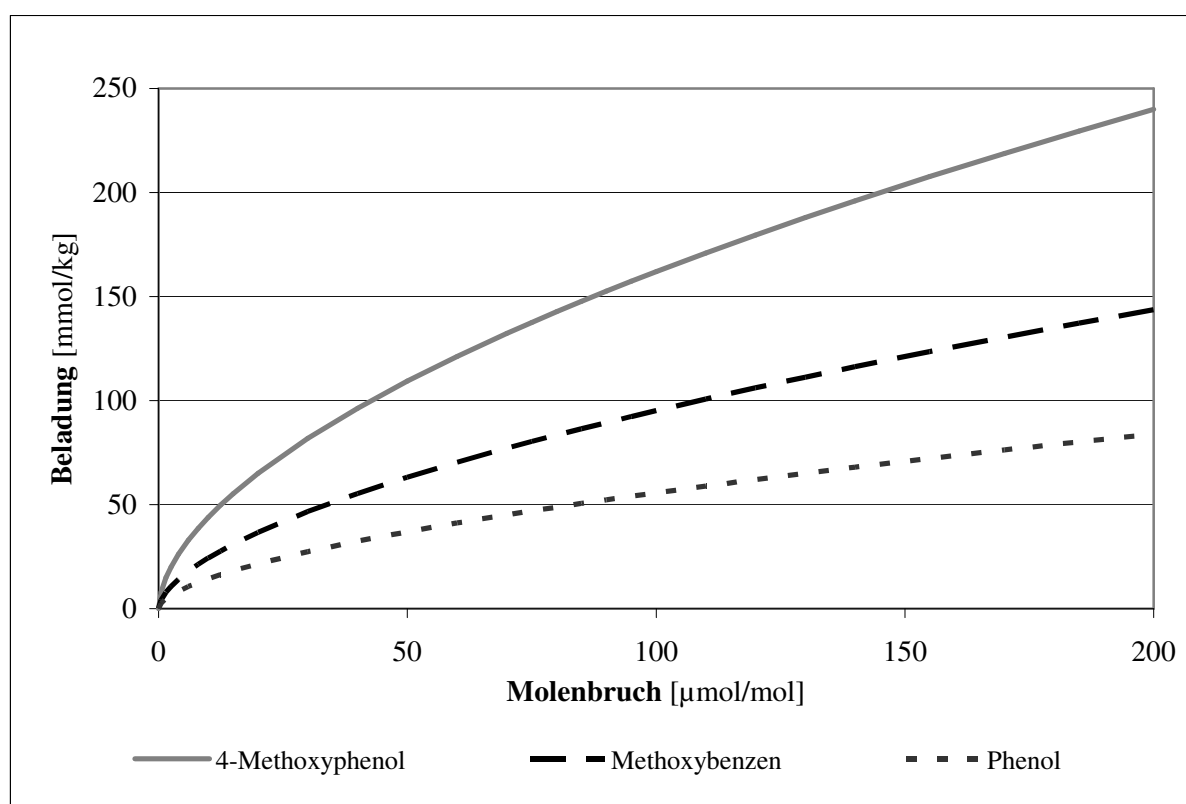


Abb. 4.14 Darstellung des Effekts der gemischten Mehrfachsubstitution.

Nachdem die Auswirkung einer Erhöhung der Substituentenzahl am Benzenring auf die Beladung des Adsorbens in vielfältiger Art und Weise untersucht wurde, sollen nun die Ursachen diskutiert werden. In den vorgestellten Fällen kamen Hydroxy- und Methoxygruppen zum Einsatz. Beide Gruppen üben einen schwachen -I-Effekt, aber gleichzeitig einen starken +M-Effekt auf den Ring aus [76]. Da der +M-Effekt überwiegt, kommt es zu einer Erhöhung der π -Elektronendichte des aromatischen Systems. Hierdurch wird das Energieniveau des HOMO angehoben. Somit verringert sich der energetische Abstand ΔE zwischen HOMO und LUMO

des Adsorptivs und die λ_{\max} -Werte der Adsorptive verschieben sich zu längeren Wellenlängen hin. Dieser Effekt kann mit Hilfe der UV-Spektroskopie eindeutig gemessen werden.

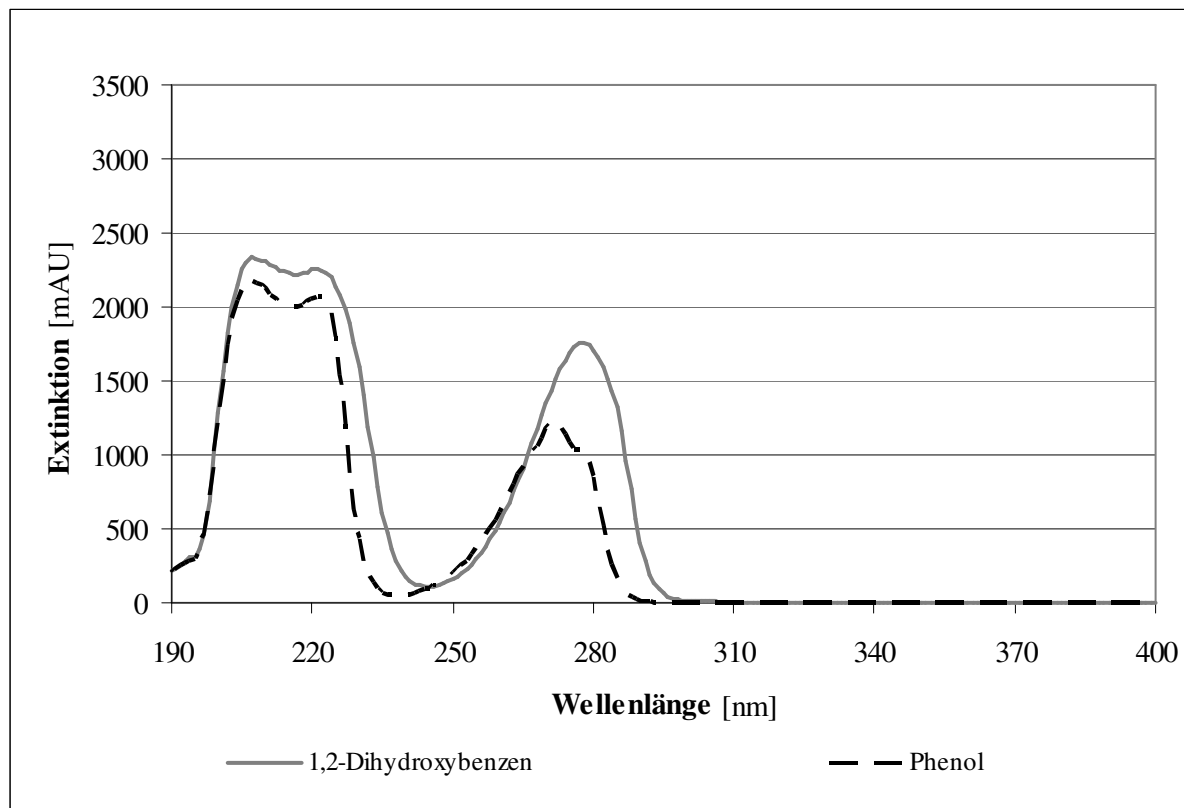


Abb. 4.15: UV-Spektrenvergleich der Adsorptive 14 und 15.

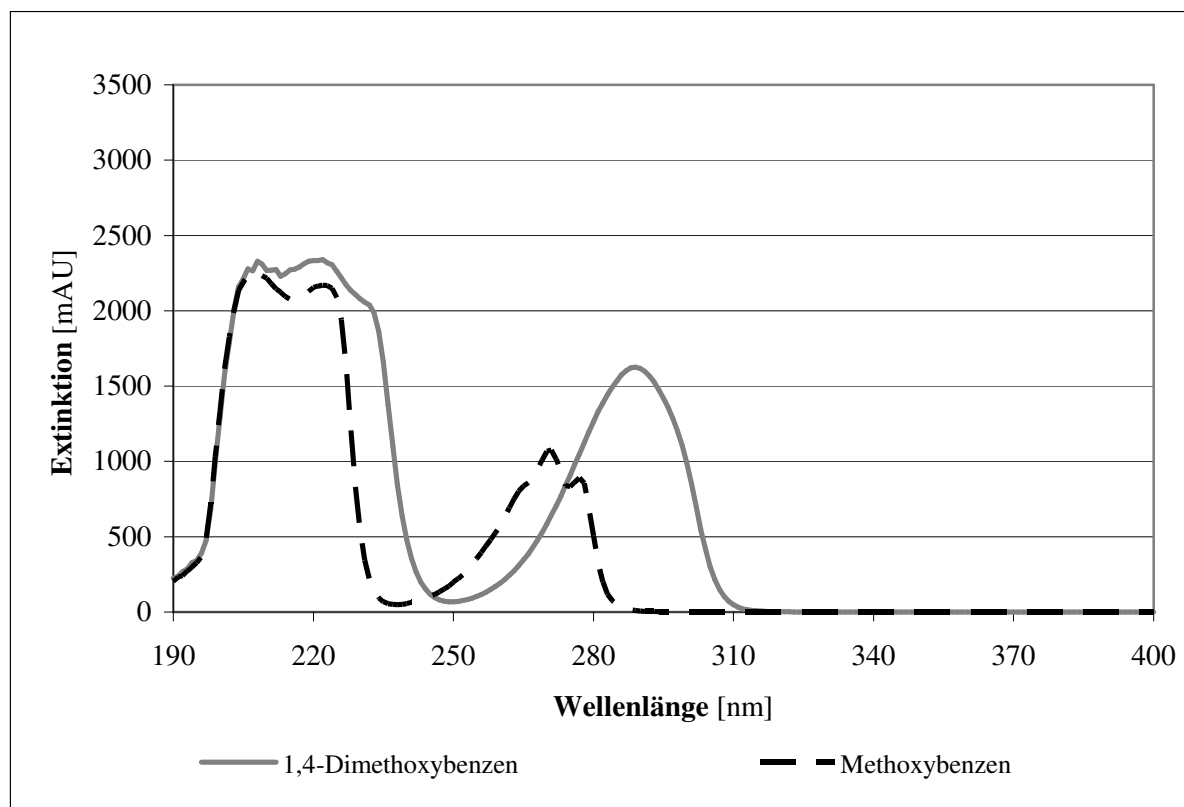


Abb. 4.16: UV-Spektrenvergleich der Adsorptive 18 und 19.

In den Abbildungen Abb. 4.15 bis Abb. 4.17 werden die UV-Spektren der untersuchten Adsorptive gegenübergestellt. Alle Spektren wurden bei einer Konzentration von 10mmol/L aufgenommen. Es werden immer die Spektren der Adsorptive gegenübergestellt, deren Beladungen in den Abbildungen Abb. 4.10, Abb. 4.12 und Abb. 4.16 miteinander verglichen wurden. In Abb. 4.15 werden aus Gründen einer besseren Übersichtlichkeit nur die Spektren von Phenol und 1,2-Dihydroxybenzen gezeigt. Die Gegenüberstellung der beiden anderen Derivate **16** und **17**, die zusätzlich mit einer *tert*-Butylgruppe versehen sind, führt zu der gleichen qualitativen Aussage.

In allen gezeigten Spektren ist zu erkennen, dass bei den mehrfach substituierten Adsorptiven die beiden Maxima bei niedrigeren Wellenlängen liegen als bei den mehrfach substituierten Derivaten. Somit ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem UV-Spektrum einer chemischen Verbindung, der Anzahl ihrer Substituenten mit +M-Effekt und ihren Adsorptionseigenschaften gegeben: Je höher die Anzahl der nicht sperrigen elektronschiebenden Gruppen einer aromatischen Verbindung ist, desto höher liegen die λ_{max} -Werte im UV-Spektrum und desto höher ist die mit diesem Adsorptiv zu erzielende Beladung auf einer Aktivkohle.

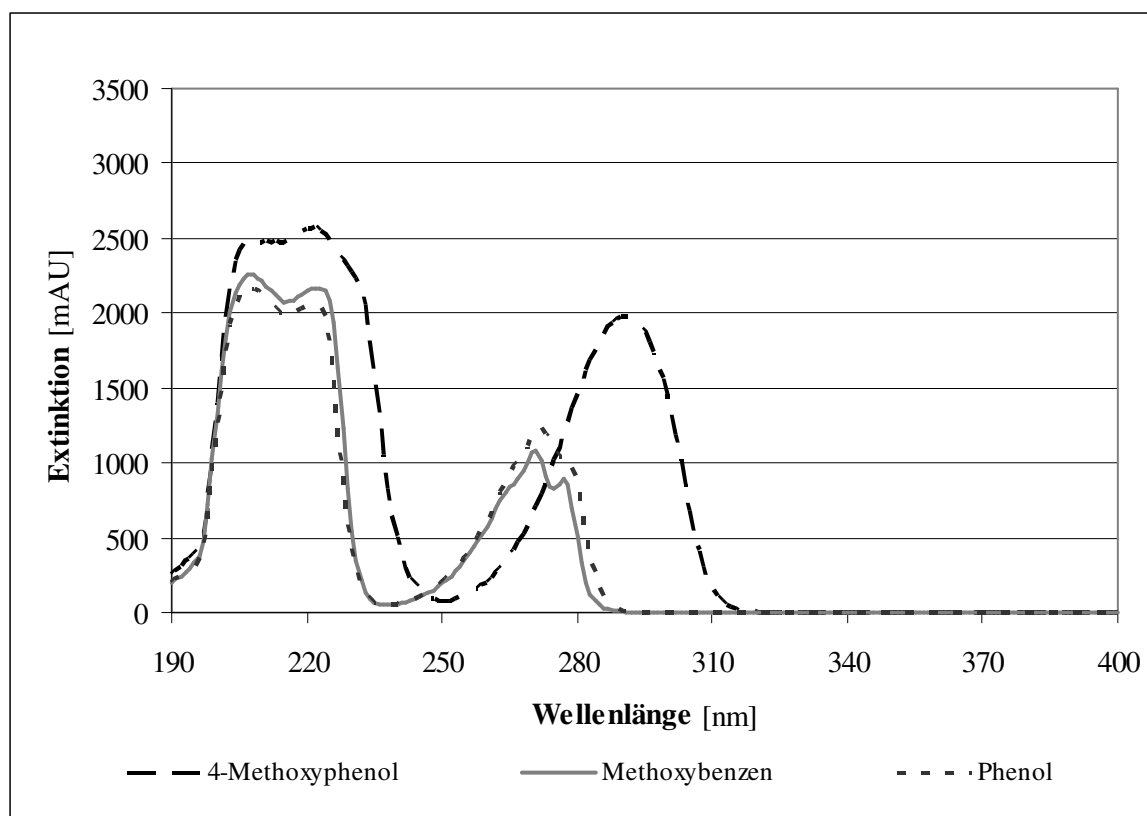


Abb. 4.17: UV-Spektrenvergleich der Adsorptive **14**, **18** und **1**.

Die phänomenologischen Befunde sind eindeutig, eine vollständige Erklärung ist aber an dieser Stelle nicht möglich, weil die genaue Natur der Bindung zwischen Adsorptiv und Aktiv-

kohle nicht bekannt ist. Energetisch betrachtet, muss es sich bei den Adsorpt-Adsorbens-Bindungen, die durch π - π -Wechselwirkung hervorgerufen werden, um Bindungen handeln, die stärker als Van-der-Waals-Bindungen aber schwächer als kovalente Komplexbindungen sind. (Die bei den Experimenten auftretende Wärmetönung war gering.) Komplexbindungen entstehen durch eine kovalente Bindung. Sie entstehen durch Wechselwirkungen zwischen unbesetzten d-Orbitalen des zentralen Metallatoms und besetzten π -Orbitalen des Liganden [79]. Da Aktivkohlen in der Regel einen geringen Anteil an Metallatomen haben, kann man davon ausgehen, dass diese Wechselwirkungen hier keine Bedeutung haben. Deshalb wird postuliert, dass π - π -Wechselwirkung durch Überlagerung von π -Orbitalen der Aktivkohle und π -Orbitalen des Adsorptivs entstehen. Welche genaue Funktion hierbei die besetzten und die unbesetzten Orbitale der beiden Spezies haben, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Hier wären aufwändige und umfangreiche theoretische Studien notwendig. Gesichert ist jedoch, dass eine Absenkung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO des Adsorptivs dessen Adsorption auf dem Feststoff verstärkt.

Bemerkenswert ist, dass der Mehrfachsubstitutionseffekt sogar in der Lage ist, ungünstige Verhältnisse bei der Polarität eines Adsorptivs überzukompensieren. Das wird bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse für die Adsorptive Phenol **14** und Catechol **15** deutlich. Catechol hat im Gegensatz zu Phenol eine Hydroxygruppe mehr und ist folglich polarer. Polare Verbindungen werden jedoch von der unpolaren Aktivkohle eigentlich schlechter adsorbiert (siehe hierzu Kap. 4.2). Dies zeigt die immense Auswirkung dieses Einflussfaktors.

Nachdem der Einfluss der Substituentenanzahl beleuchtet wurde, sollten auch die Unterschiede zwischen den einzelnen Gruppen untersucht werden. Hierzu wurden die monosubstituierten Stoffe Methoxybenzen **18**, Phenol **14** und Benzylalkohol **20** als Adsorptive eingesetzt und miteinander verglichen. Die Strukturformeln sind Abb. 4.18 zu entnehmen.

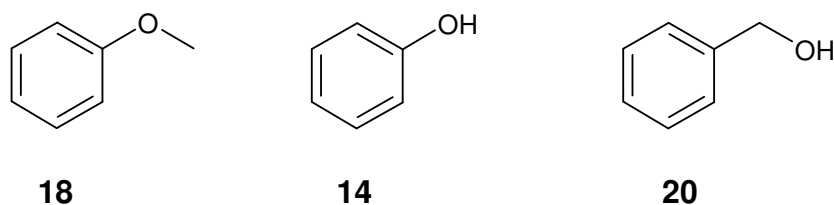


Abb. 4.18: Gegenüberstellung der Strukturformeln von Methoxybenzen **18**, Phenol **14** und Benzylalkohol **20**.

Die Messungen wurden in den vier primären Alkoholen von Methanol bis 1-Butanol mit der Aktivkohle CGF 1-3/100 durchgeführt. In Abb. 4.19 werden exemplarisch die Ergebnisse für das Lösungsmittel 1-Propanol gezeigt.

Die mit deutlichem Abstand höchsten Beladungen werden mit Methoxybenzen gemessen. Die Beladungen mit Phenol sind ca. 15% höher als die mit Benzylalkohol.

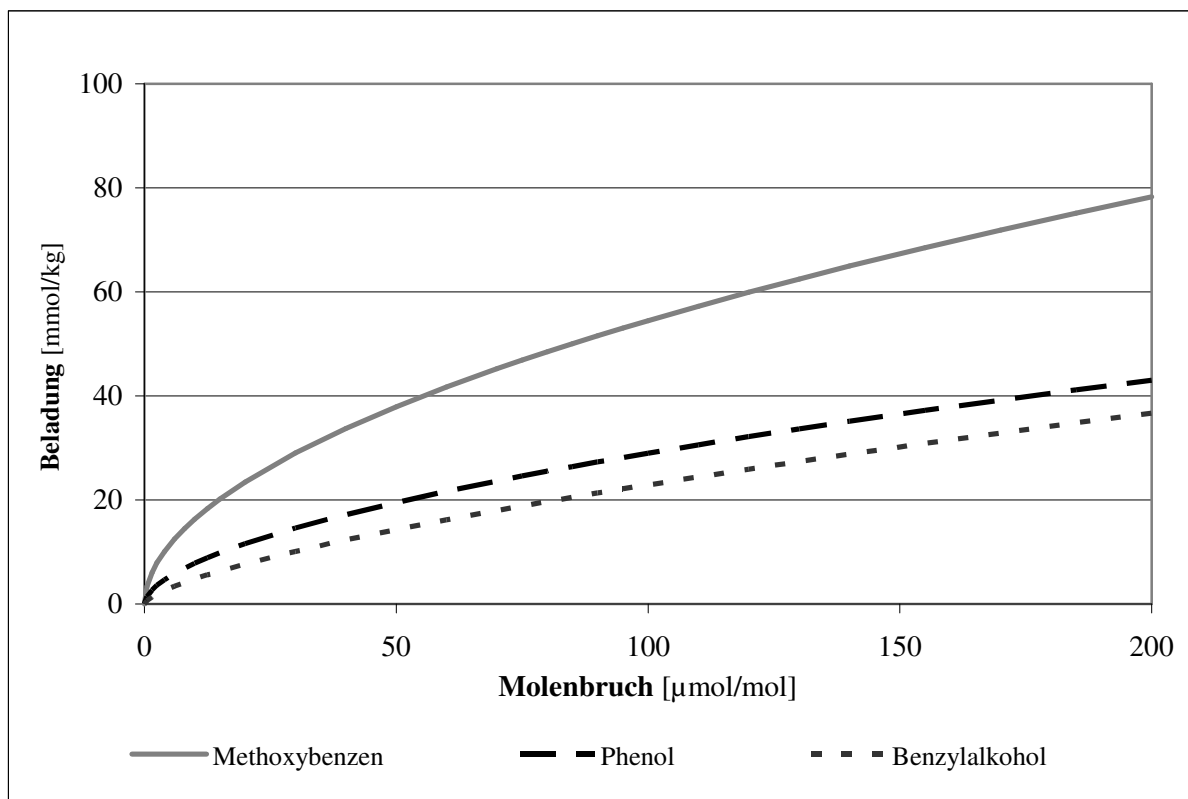


Abb. 4.19: Isothermen der Adsorptive Methoxybenzen 18, Phenol 14 und Benzylalkohol 20.

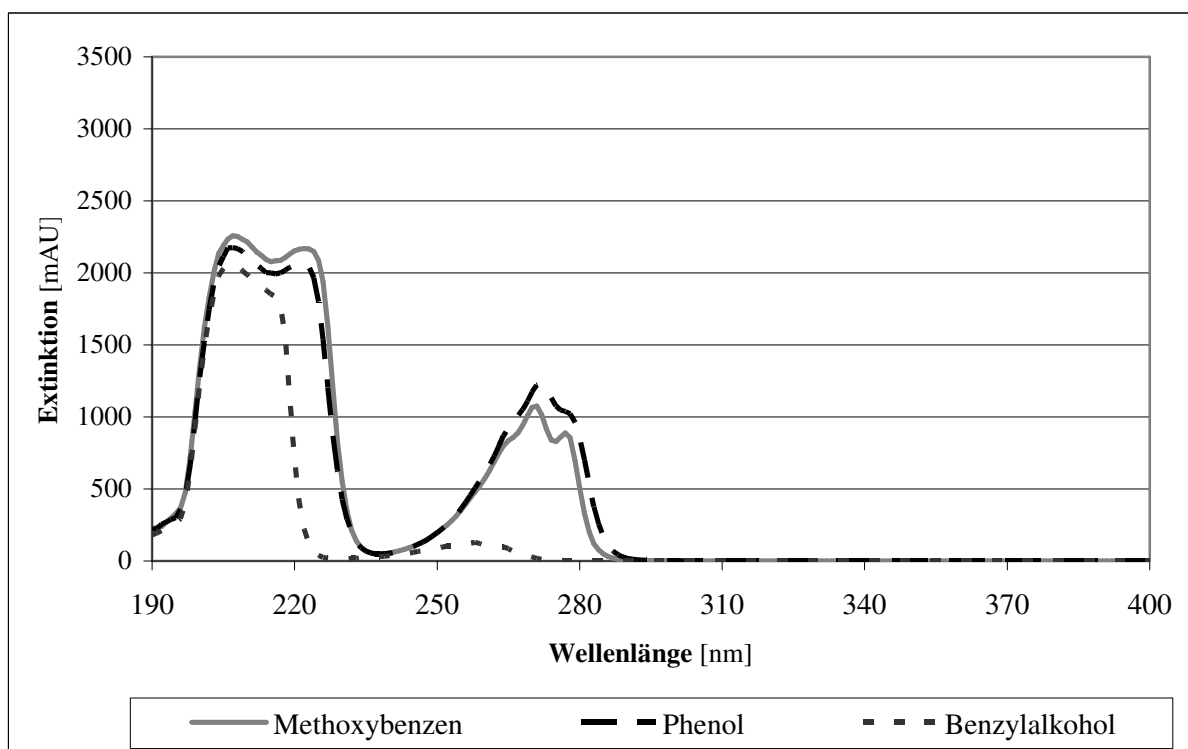


Abb. 4.20: UV-Spektren der Adsorptive Methoxybenzen 18, Phenol 14 und Benzylalkohol 20.

Mit Hilfe der in Abb. 4.20 gezeigten UV-Spektren lassen sich die Beobachtungen erklären: Das elektronische Verhalten von Methoxybenzen ist dem von Phenol ähnlich. Die Spektren unterscheiden sich nur geringfügig hinsichtlich Intensität, Form und Lage der Banden. Die Unterschiede im Adsorptionsverhalten können somit nicht anhand der UV-Spektren erklärt werden. In diesem Fall sind die Gründe vielmehr in den unterschiedlichen Polaritäten der beiden Derivate zu sehen. Da die Hydroxygruppe von Phenol **14** polarer als die Methoxygruppe von Methoxybenzen **18** ist, wird **18** stärker adsorbiert.

Die beiden Spezies **14** und Benzylalkohol **20** haben eine ähnliche Polarität, aber ein völlig anderes elektronisches Verhalten. Bei Benzylalkohol übt der Substituent im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen keinen mesomeren Effekt auf den Ring aus, sondern lediglich einen leichten +I-Effekt. Das erklärt die niedrigeren Beladungen im Vergleich zu Phenol.

4.1.4 Polycyclische Verbindungen

Neben dem Einfluss von verschiedenen Substituenten auf die Adsorption war auch das Verhalten von polycyclischen Verbindungen Gegenstand dieser Arbeit, weil sich durch Erweiterung des aromatischen Ringsystems dessen elektronische Eigenschaften signifikant ändern. Aus diesem Grund wurde das Adsorptionsverhalten der polycyclischen Verbindungen 4-Methoxynaphthol **21** und Phenolthiazin **22** untersucht und dem von 4-Methoxyphenol **1** gegenübergestellt. Wünschenswert wäre eine Messung mit 4-Methoxyanthracenol **23** gewesen. Da diese Substanz jedoch kommerziell nicht verfügbar ist, wurde stattdessen die ebenfalls aromatische Verbindung **22** herangezogen, die eine vergleichbare Größe und Polarität hat. Die Strukturen dieser Verbindungen sind in Abb. 4.21 dargestellt. Bei allen vier Molekülen handelt es sich um planare Verbindungen.

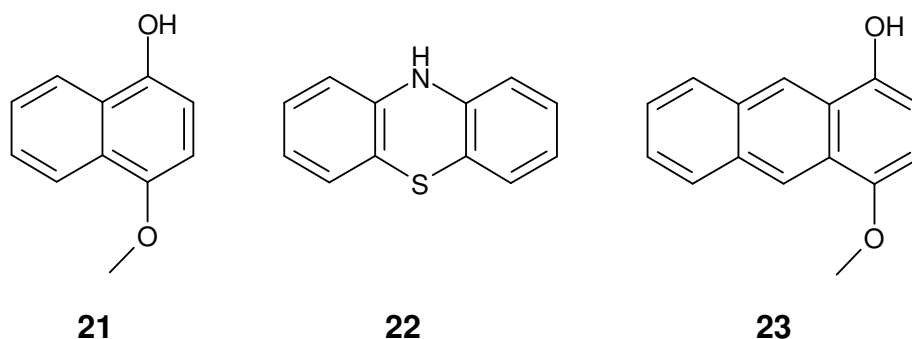


Abb. 4.21: Strukturformeln der verwendeten polycyclischen Verbindungen.

Das Ergebnis dieses Vergleichs war überraschend und wird in Abb. 4.22 gezeigt. Die Messungen wurden in Methanol durchgeführt. Als Adsorbens wurde PAK A 1420 eingesetzt. Die

Beladungen von **21** sind um den Faktor 10 höher als die Beladungen von **1**. Beim Vergleich mit Phenolthiazin hingegen findet man sogar um den Faktor 12 höhere Beladungen.

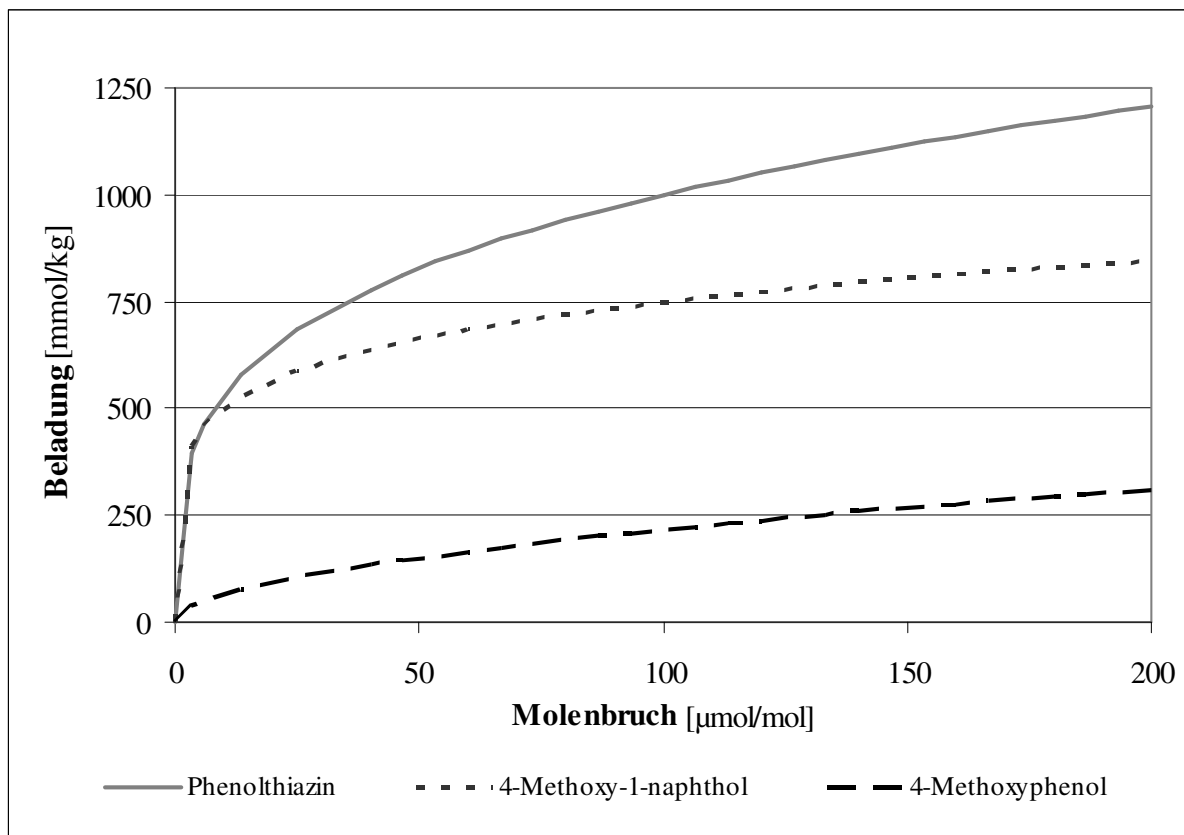


Abb. 4.22: Isothermenvergleich von polycyclischen Verbindungen in Methanol mit PAK A 1420.

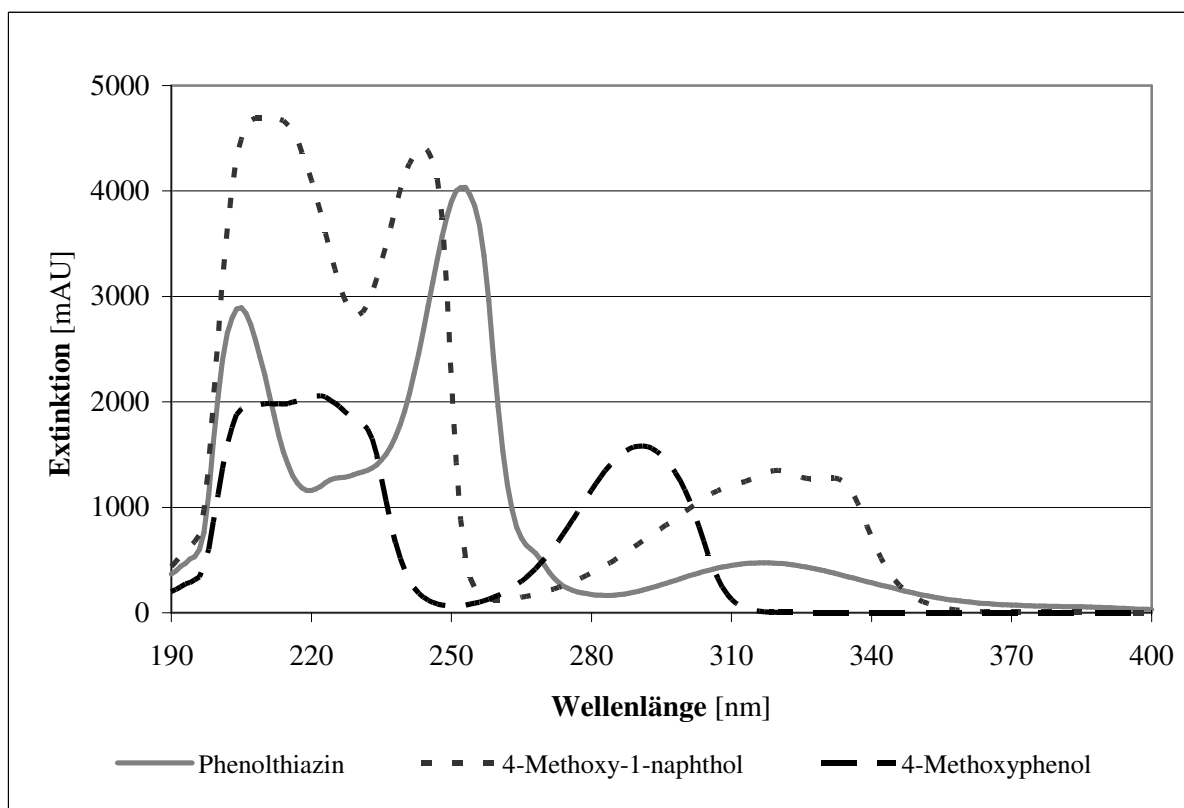


Abb. 4.23: UV-Spektrenvergleich von MeHQ **1**, 4-Methoxy-1-naphthol **21** und Phenolthiazin **22**.

Betrachtet man nicht den kompletten Messbereich, sondern nur den unteren Bereich zwischen 1 und 10 $\mu\text{mol/mol}$, so sind die Beladungen sogar um den Faktor 13 (bei **21**) bzw. um den Faktor 15 (bei **22**) höher als bei **1**.

In Abb. 4.24 werden die UV-Spektren der Adsorptive **1**, **21** und **22** dargestellt. Man erkennt, dass sich die beiden polycyclischen Spezies in zwei spektralen Merkmalen deutlich von MeHQ unterscheiden. Zum einen spalten sich die Peaks von 4-Methoxy-1-naphthol **21** und Phenolthiazin **22** im Bereich der hochenergetischen π - π^* -Übergänge (190-255nm) in zwei voneinander getrennte Peaks auf, während bei **1** nur ein Peak vorhanden ist. Die Maxima der zweiten Peaks liegen bei 245nm (**21**) bzw. bei 253nm (**22**). Das monocyclische 4-Methoxyphenol weist in diesem Teil des Spektrums keine derartigen Übergänge mehr auf. Zum anderen liegt der Peak des energetisch niedrigeren n - π^* -Übergangs bei den beiden polycyclischen Adsorptiven um ca. 30nm näher am sichtbaren Bereich als der vergleichbare Peak von MeHQ. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle Elektronenübergänge bei polycyclischen Aromaten mit einer geringeren Energiedifferenz einhergehen als es bei monocyclischen Verbindungen der Fall ist. Dies lässt sich mit Hilfe der UV-Spektren eindeutig feststellen.

Das Gesamtergebnis dieser Teiluntersuchungen lautet: Chemische Verbindungen werden bevorzugt adsorbiert, wenn sie Mehrfachbindungen mit elektronenspendenden Substituenten besitzen. Hierbei gilt: Je höher die Anzahl an Mehrbindungen und je höher die Anzahl an Substituenten mit +M- und +I-Effekt, desto höher ist die Affinität des Moleküls zum Adsorbens. Da diese Aussage für Adsorptive und Lösungsmittel gleichermaßen gilt, lässt sich schlussfolgern, dass sich eine Spurenkomponente, die man aus einem Lösungsmittel adsorptiv entfernen möchte, sich hinsichtlich dieser molekularen Eigenschaft möglichst deutlich vom Lösungsmittel unterscheiden sollte.

4.2 Einfluss der Polarität

4.2.1 Entfernung von MeHQ aus Wasser und *n*-Hexan

Intuitiv wurde vermutet, dass unpolare Verbindungen von Aktivkohlen besser adsorbiert werden als polare Substanzen. Um diesen Sachverhalt zu untermauern und mit belastbaren Zahlenwerten zu belegen, wurde ein Basisexperiment durchgeführt. Hierzu wurde MeHQ aus Wasser und *n*-Hexan entfernt. Die beiden Lösungsmittel sind sehr unterschiedlich und können als Grenzfälle für polare und unpolare Lösungsmittel betrachtet werden. Aus vorher durchgeführten Löslichkeitsexperimenten war bekannt, dass die Sättigungskonzentration von 4-Methoxyphenol **1** in Wasser um den Faktor 2,5 höher als in *n*-Hexan ist (siehe hierzu An-

hang D). Diese Untersuchungen wurden mit den Aktivkohlen PAK A 1420 und CGF 1-3/100 durchgeführt.

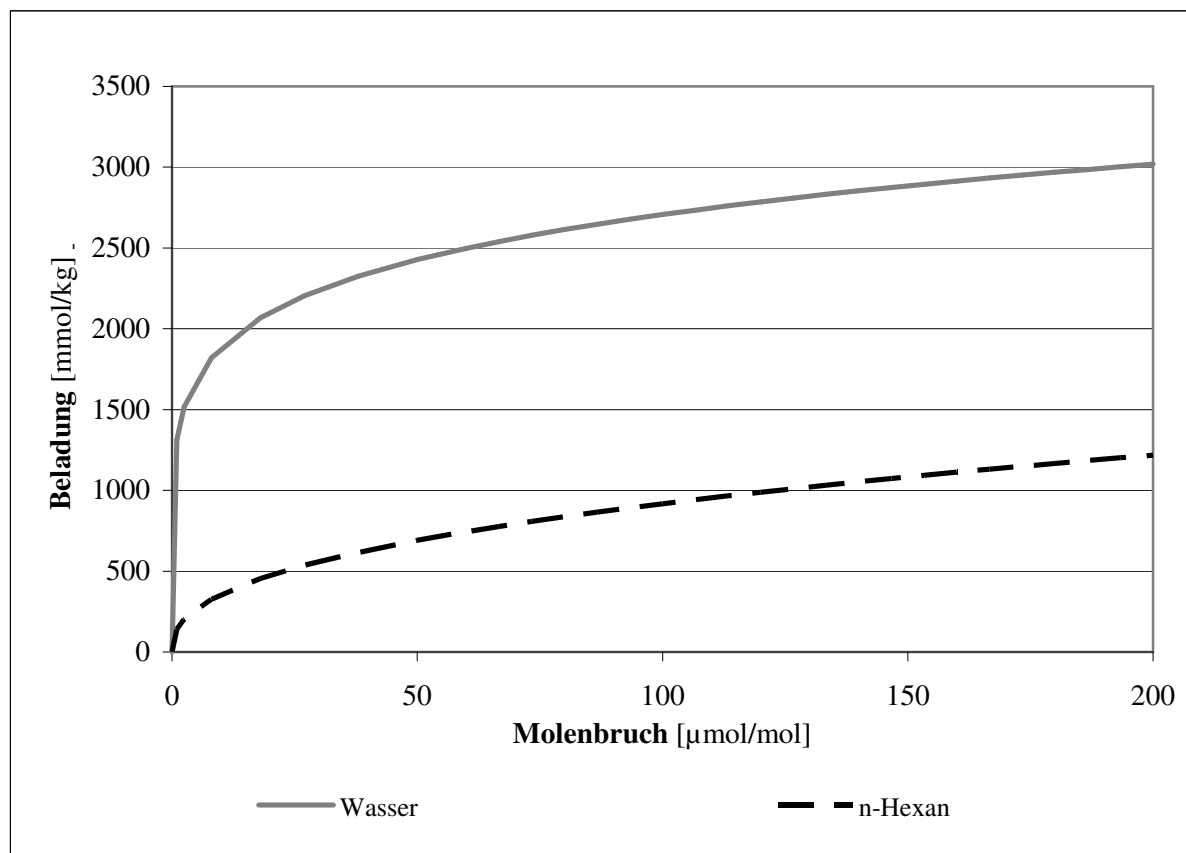


Abb. 4.24: Isothermen von MeHQ in Wasser und in *n*-Hexan.

Die mit PAK A 1420 gemessenen Isothermen können Abb. 4.24 entnommen werden. Man erkennt, dass die Beladungen für beide Lösungsmittel im unteren Konzentrationsbereich sehr steil ansteigen. Ein Anstieg in dieser Dimension wurde nur bei diesen beiden Lösungsmitteln beobachtet. Diese Isothermen sind zwei der wenigen Fälle, in denen die Approximation mit Hilfe der Langmuir-Gleichung eine präzisere Beschreibung des Verlaufs der Messpunkte ermöglicht. Für Wasser findet man etwa um den Faktor 3,5 höhere Beladungen als mit *n*-Hexan, obwohl die Löslichkeit des Adsorptivs in Wasser höher ist. Wenn MeHQ in Wasser besser löslich ist als in *n*-Hexan, aber deutlich höhere Beladungen bei diesem Lösungsmittel gemessen werden, dann ist dies ein deutlicher Beleg dafür, dass unpolare, aliphatische Verbindungen wie *n*-Hexan im Vergleich zu polaren Verbindungen bevorzugt adsorbiert werden. Folglich muss ein Stoffsystem, dessen Adsorptivmolekül einen hohen Anteil an unpolaren Inkrementen hat, ebenso wie ein System mit polarem Lösungsmittel zu hohen Beladungen führen. Diese qualitative Feststellung wurde durch weitere Experimente verifiziert und quantifiziert. Es muss aber an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass polare Lösungsmittel wie Wasser ebenfalls in beträchtlichem Maß adsorbiert werden. Dies ergibt sich aus dem Masse-

verlust (an Wasser) der Aktivkohlen beim Trocknen. Er beträgt im Mittel aller untersuchten Aktivkohlen ca. $15\pm 2\%$ (w/w).

Im Vergleich zu anderen Lösungsmittelstoffgruppen werden bei Wasser etwa 25fach höhere Beladungen bei Verwendung von 4-Methoxyphenol als Adsorptiv gemessen. Führt man diesen Vergleich mit *n*-Hexan durch, so findet man um den Faktor 7 höhere Beladungen. Durch diese Ergebnisse tritt ein zusätzlicher Effekt in Erscheinung, der nicht im Fokus dieser Arbeit stand, aber ebenfalls von großer Tragweite ist, nämlich die Löslichkeit des Adsorptivs im Lösungsmittel. Das Ausmaß dieses Einflussfaktors soll kurz diskutiert werden. Die maximale Löslichkeit von MeHQ ist in Wasser und *n*-Hexan um ca. zwei Zehnerpotenzen geringer als in Alkoholen, Ketonen und Estern (siehe Anhang B). Die niedrige Löslichkeit des Adsorptivs in diesen Solventien führt zu wesentlich höheren Beladungen auf der Aktivkohle. Sie liegen etwa eine Zehnerpotenz höher. Aus diesem Sachverhalt lässt sich ableiten, dass die Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel eine geringere Auswirkung auf das Ergebnis der Adsorption haben als die Wechselwirkungen zwischen Aktivkohle und Lösungsmittel und die Wechselwirkungen zwischen Aktivkohle und Adsorptiv, weil eine Verringerung der Löslichkeit um zwei Zehnerpotenzen lediglich zu einer Erhöhung der Beladungen um etwa eine Zehnerpotenz führt.

Bei den folgenden Experimenten wurde vor Beginn der Adsorptionsuntersuchungen eine umfangreiche Messung der maximalen Löslichkeiten der Adsorptive (hauptsächlich MeHQ) in den Lösungsmitteln vorgenommen. Das Ziel war es, das Ausmaß der Wechselwirkungen zwischen Adsorptiven und Lösungsmitteln zu bestimmen, um diese Einflussgröße bei den nachfolgenden Adsorptionsexperimenten möglichst konstant halten zu können. Die Messungen ergaben, dass die maximalen Löslichkeiten von 4-Methoxyphenol in Alkoholen, Estern und Ketonen zwischen 0,49mol/mol und 0,57mol/mol liegen. Der Mittelwert aus 22 Messungen beträgt $0,54\pm 0,02$ mol/mol. Die relative Streuung liegt bei $\pm 3,9\%$. Wie aus den Zahlenwerten klar zu erkennen ist, tritt bei den folgenden Untersuchungen zum Einfluss der Polarität der Lösungsmittel auf die Adsorption eine (ungewünschte) signifikante Beeinflussung der Ergebnisse durch Wechselwirkungen zwischen Adsorptiv und Lösungsmittel nicht auf.

4.2.2 Homologe Reihen der Lösungsmittel

Alkohole, Ketone und Ester gehören zu den oft eingesetzten Lösungsmitteln. Die Polarität dieser Stoffe ist vom Anteil an unpolaren Methylengruppen abhängig. Durch eine systematische Variation der Länge der Kohlenstoffatomgruppe wurde der Einfluss der Polarität der Lösungsmittelmoleküle ermittelt. Diese Untersuchungen wurden mit verschiedenen Lö-

sungsmittelgruppen durchgeführt, um eine allgemeingültige, stoffgruppenunabhängige Aussage zu bekommen.

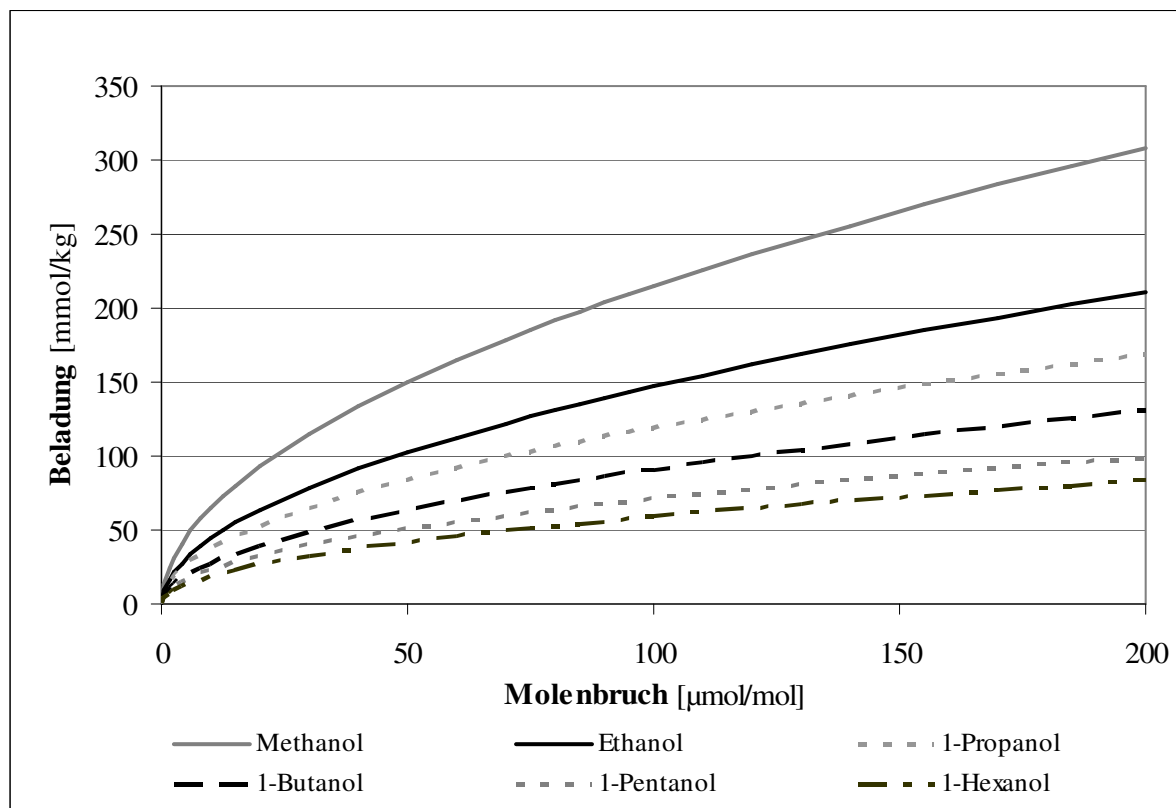
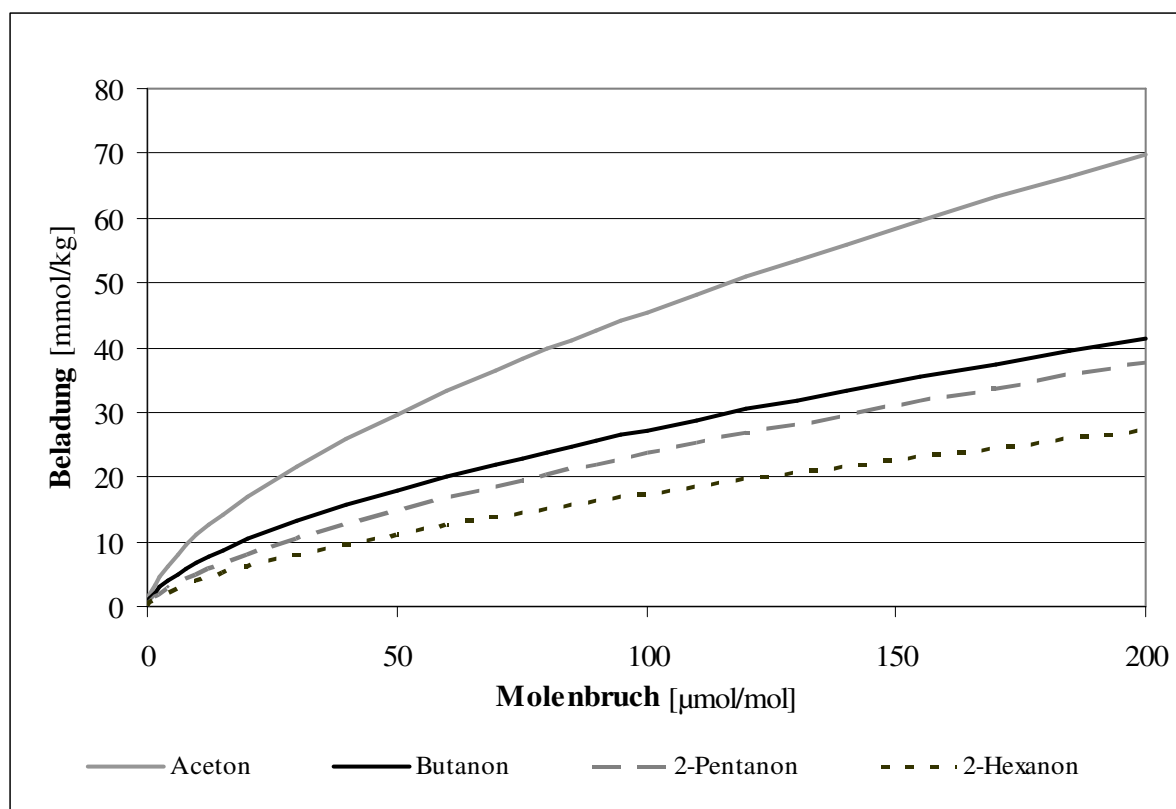


Abb. 4.25: Adsorption von MeHQ aus linearen, primären Alkoholen an der Aktivkohle PAK A 1420.

Begonnen wurden diese Untersuchungen mit primären, linearen Alkoholen an den beiden Aktivkohlen CGF 1-3/100 und PAK A 1420. Wie in Abb. 4.25 zu erkennen ist, wird die Adsorption von 4-Methoxyphenol **1** mit zunehmender Länge der aliphatischen Kette des Lösungsmittels von Methanol zu 1-Hexanol geringer. Da die Anlagerung der Moleküle auf dem Adsorbens ein Konkurrenzprozess zwischen den Adsorptiv- und den Lösungsmittelmolekülen ist, kann gezeigt werden, dass weniger polare Stoffe besser auf Aktivkohle adsorbiert werden als stärker polare Stoffe. Dieser Sachverhalt steht mit den Ergebnissen aus vorhergehenden Untersuchungen im Einklang (siehe Kap. 4.2.1) und wurde bereits an anderer Stelle publiziert [124]. Anhand der Zahlenwerte (siehe Tab. 4.2) lässt sich feststellen, dass zwischen dem Logarithmus der Freundlich-Konstante K und der Anzahl der C-Atome der Alkohole ein linearer Zusammenhang besteht. Dies gilt für alle eingesetzten Aktivkohlen. Die Löslichkeit von 4-Methoxyphenol **1** in den untersuchten Alkoholen ist ähnlich. Es ist nur eine geringe Abnahme der Löslichkeit des Phenolderivats von Methanol hin zu 1-Hexanol erkennbar. Das tendenziell gleiche Adsorptionsverhalten wie mit **1** wird auch mit allen anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Adsorptiven beobachtet.

Tab. 4.2: Adsorption von 4-Methoxyphenol mit PAK A 1420 aus linearen primären Alkoholen und maximale Löslichkeit des Adsorptivs in dem jeweiligen Lösungsmittel.

Lösungsmittel	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>q</i> (100 μ mol/mol)	Max. Löslichkeit
Methanol	19,6 mmol/kg	0,52	217 mmol/kg	0,55 mol/mol
Ethanol	13,4 mmol/kg	0,52	143 mmol/kg	0,54 mol/mol
1-Propanol	11,9 mmol/kg	0,50	117 mmol/kg	0,53 mol/mol
1-Butanol	8,3 mmol/kg	0,52	91 mmol/kg	0,52 mol/mol
1-Pentanol	7,8 mmol/kg	0,48	72 mmol/kg	0,51 mol/mol
1-Hexanol	5,9 mmol/kg	0,50	58 mmol/kg	0,50 mol/mol

**Abb. 4.26:** Adsorption von 4-Methoxyphenol aus linearen Ketonen mit der Aktivkohle CGF 1-3/100.

Zur Verifizierung der gefundenen Tendenz wurden ergänzende Versuchsreihen mit linearen Ketonen und Estern mit zwei Aktivkohlen und mehreren Adsorptiven angesetzt. In den Abbildungen Abb. 4.26 und Abb. 4.27 sind hierzu exemplarisch einige Isothermen dargestellt. Die Strukturformeln der verwendeten Lösungsmittel sind in Abb. 4.28 abgebildet. Unabhängig von den verwendeten Adsorbentien und Adsorptiven zeigt sich bei beiden Lösungsmittelstoffgruppen wieder die gleiche Tendenz. Bei Estern ist sie zwar nicht so deutlich wie bei Ketonen und Alkoholen, aber immer noch signifikant. Der Grund für die näher beieinander liegenden Isothermen der Ester ist in der verglichen mit Ketonen größeren relativen Ähnlichkeit der Verbindungen **26** bis **29** zueinander zu sehen.

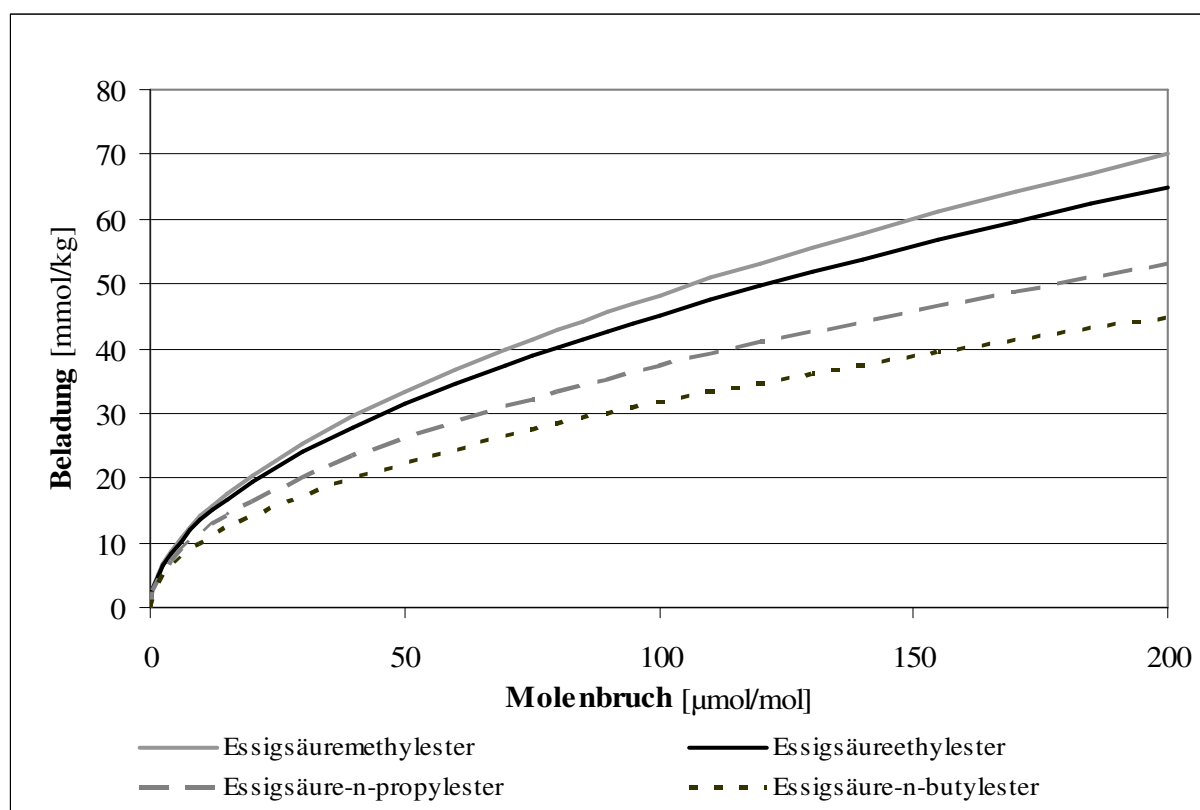


Abb. 4.27: Adsorption von 4-*n*-Propoxyphenol aus Essigsäureesterderivaten mit CGF 1-3/100.

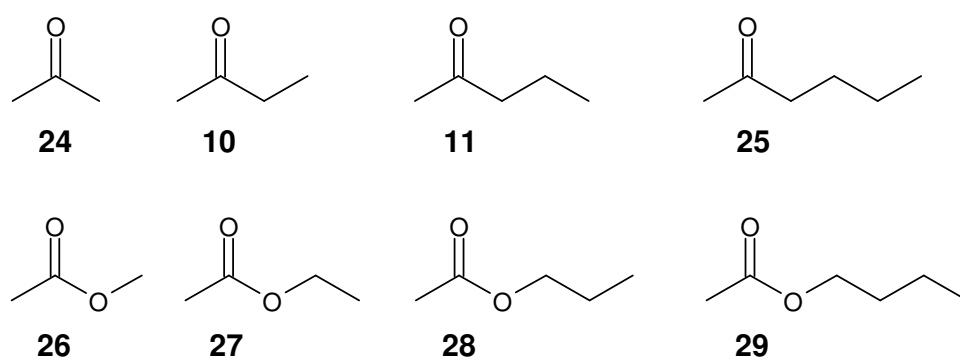


Abb. 4.28: Strukturformeln der als Lösungsmittel verwendeten Ester.

In allen untersuchten Fällen kann der Zusammenhang zwischen der Beladung des Adsorbens und der Anzahl an C-Atomen des Lösungsmittels mit der Beziehung

$$q_{eq}(c_{eq}) = q_0^* e^{a_0 + a_1 N_{Lsm}} \left(\frac{c_{eq}}{c_0^*} \right)^{n_0} \quad (4.1)$$

beschrieben werden [124, 125]. Hierbei sind a_0 , a_1 und n_0 empirische Parameter, die durch multilineare Regressionsrechnung an einen Satz von Isothermenpunkten einer Lösungsmittelstoffgruppe angepasst wurden. Die Größen q_0^* und c_0^* sind Korrekturfaktoren für die physikalischen Einheiten. Durch a_0 wird der Einfluss der Kombination aus Lösungsmittelstoffgruppe, Adsorptiv und Adsorbens beschrieben. Der Parameter a_1 steht für

Adsorptiv und Adsorbens beschrieben. Der Parameter a_1 steht für den Einfluss einer Methylengruppe des Lösungsmittels. Die für jede Isotherme individuellen Exponenten n werden durch den Gruppenexponenten n_0 ersetzt. Dieses Verfahren wurde bei 38 verschiedenen Stoffsystemen angewendet (siehe Tab. 4.3). Es wird anhand der Zahlenwerte deutlich, dass die Beschreibung der Adsorptionsisothermen mit Gleichung (4.3) sehr gut gelingt. Der mittlere Approximationsfehler beträgt lediglich 7,5% ($r^2 = 0,97$). Diesen Werten liegen insgesamt 172 Isothermen mit 1852 Messpunkten zugrunde.

Die Analyse der Daten führt zu der Erkenntnis, dass der Exponent n bzw. n_0 im starken Maß von der Stoffgruppe des Lösungsmittels abhängig ist. So liegen im Mittel die n_0 -Werte der primären Alkohole bei etwa 0,50 und die der Ester bei ca. 0,45. Zu deutlichen Abweichungen kommt es lediglich in zwei Fällen, nämlich bei den Adsorptiven 4-*tert*-Butylphenol und 4-*tert*-Butylcatechol. Zusätzlich entstehen hier auch höhere Fehler bei der Approximation der Messwerte. Eine genaue Erklärung für dieses Phänomen kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Es wird allerdings vermutet, dass der Grund hierfür in den niedrigen Beladungen zu suchen sein dürfte.

Tab 4.3.: Empirisch gefundene Parameter zur Beschreibung verschiedener Stoffsysteme.

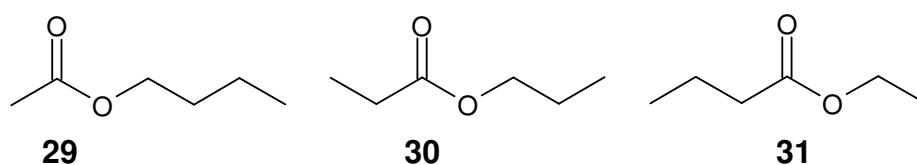
Adsorbens	Adsorptiv	Solventgruppe	a_0	a_1	n_0	r^2	Fehler
C40/4 AR	4-Methoxyphenol	Alkohole, primär	2,94	-0,33	0,54	0,99	4,7%
C40/4 AR	4-Methylphenol	Alkohole, primär	3,55	-0,51	0,48	0,95	12,8%
CGF 1-3/100	1,4-Dihydroxybenzen	Alkohole, primär	2,97	-0,31	0,47	0,93	13,4%
CGF 1-3/100	1,4-Dimethoxybenzen	Alkohole, primär	3,43	-0,29	0,47	0,98	6,0%
CGF 1-3/100	4-Ethoxyphenol	Alkohole, primär	2,99	-0,38	0,55	0,93	11,0%
CGF 1-3/100	4-Methoxybenzylalkohol	Alkohole, primär	3,02	-0,38	0,47	0,98	7,3%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Alkohole, primär	2,83	-0,28	0,50	0,96	6,9%
CGF 1-3/100	4-Methylphenol	Alkohole, primär	2,29	-0,40	0,58	0,96	7,9%
CGF 1-3/100	4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Alkohole, primär	3,25	-0,42	0,52	0,92	13,4%
CGF 1-3/100	4- <i>tert</i> -Butylphenol	Alkohole, primär	0,59	-0,68	0,82	0,97	16,3%
CGF 1-3/100	4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Alkohole, primär	3,72	-0,46	0,33	0,96	11,8%
CGF 1-3/100	Anisol	Alkohole, primär	2,33	-0,31	0,55	0,99	5,4%
CGF 1-3/100	Phenol	Alkohole, primär	1,72	-0,27	0,54	0,97	8,5%
CGF 1-3/100	Phenolthiazin	Alkohole, primär	5,44	-0,37	0,41	0,96	8,7%
CGF 1-3/100	4-Ethoxyphenol	Alkohole, sekundär	3,71	-0,39	0,46	0,99	4,6%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Alkohole, sekundär	3,56	-0,33	0,45	0,99	4,0%
CGF 1-3/100	4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Alkohole, sekundär	3,67	-0,38	0,46	0,99	4,1%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Buttersäurederivate	1,37	0,02	0,45	0,97	5,6%
CGF 1-3/100	4-Ethoxyphenol	Essigsäurederivate	1,66	-0,09	0,51	0,98	4,3%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Essigsäurederivate	1,87	-0,05	0,44	0,96	9,8%
CGF 1-3/100	4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäurederivate	2,01	-0,15	0,51	0,99	3,6%

Tab 4.3.: Empirisch gefundene Parameter zur Beschreibung verschiedener Stoffsysteme (Fortsetzung).

Adsorbens	Adsorptiv	Solventgruppe	a_0	a_1	n_0	r^2	Fehler
CGF 1-3/100	4-Ethoxyphenol	Isobuttersäurederivate	2,71	-0,10	0,43	0,97	5,9%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Isobuttersäurederivate	2,52	-0,06	0,39	0,99	2,3%
CGF 1-3/100	4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäurederivate	2,78	-0,11	0,43	0,97	5,7%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Propansäurederivate	1,80	-0,05	0,46	0,95	7,0%
CGF 1-3/100	4-Ethoxyphenol	Ketone, linear	1,73	-0,28	0,60	0,94	12,4%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Ketone, linear	1,90	-0,29	0,59	0,94	6,5%
CGF 1-3/100	4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ketone, linear	1,87	-0,27	0,58	0,94	13,2%
CGF 1-3/100	4-Methoxyphenol	Methacrylate	1,07	-0,02	0,47	0,97	5,3%
PAK A 1420	1,4-Dihydroxybenzen	Alkohole, primär	3,66	-0,29	0,33	0,94	8,0%
PAK A 1420	4-Ethoxyphenol	Alkohole, primär	3,29	-0,29	0,51	0,99	3,3%
PAK A 1420	4-Methoxyphenol	Alkohole, primär	3,24	-0,25	0,50	0,99	4,7%
PAK A 1420	4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Alkohole, primär	3,43	-0,31	0,51	0,98	5,2%
PAK A 1420	4-Methoxyphenol	Alkohole, sekundär	4,21	-0,38	0,44	0,98	7,5%
PAK A 1420	4-Methoxyphenol	Essigsäurederivate	2,08	-0,03	0,52	0,99	3,5%
PAK A 1420	4-Methoxyphenol	Isobuttersäurederivate	2,76	-0,01	0,40	0,99	2,6%
PAK A 1420	4-Methoxyphenol	Ketone, linear	1,99	-0,21	0,62	0,98	7,9%

Die Länge der aliphatischen Kette des Lösungsmittels und damit seine Polarität üben einen geringeren Einfluss als die Stoffgruppe des Lösungsmittels und das Adsorptiv aus, weil die Zahlenwerte für a_0 einen größeren Wertebereich (von 0,59 - 5,44) haben als das Produkt aus a_1 und der Anzahl der C-Atome. Die Werte für den Parameter a_1 liegen in 90% der Fälle zwischen -0,05 und -0,50.

Abschließend sollte auch die Frage nach dem Einfluss von isomeren Lösungsmittelmolekülen mit gleicher sterischer Komplexität geklärt werden, um das Bild zu vervollständigen. Hierzu wurde 4-Methoxyphenol mit der granulierten Aktivkohle CGF 1-3/100 aus drei Estern mit unterschiedlichen Strukturen (siehe Abb. 4.29), aber mit gleichen Summenformeln ($C_8H_{10}O_2$), adsorbiert.

**Abb. 4.29:** Strukturformeln der untersuchten Esterisomere.

Wie in Abb. 4.30 zu erkennen ist, unterscheiden sich die Isothermen dieser Esterderivate nur sehr geringfügig. Die Isothermen, die in den beiden Lösungsmitteln Essigsäure-*n*-butylester **29** und Buttersäureethylester **31** gemessen wurden, sind bis auf $\pm 0,1\%$ identisch. Beim dritten

Lösungsmittel liegen die Beladungen zwar um ca. 2,0% bis 3,0% unter denen der anderen Isothermen. Da dieser Unterschied aber im Bereich des Messfehlers liegt, ist er nicht signifikant. Dies bedeutet, dass die genaue Position der Carboxylgruppe innerhalb einer Esterverbindung für seine Adsorptionseigenschaften nicht von Bedeutung ist, wenn sich hierdurch die sterische Komplexität nicht ändert.

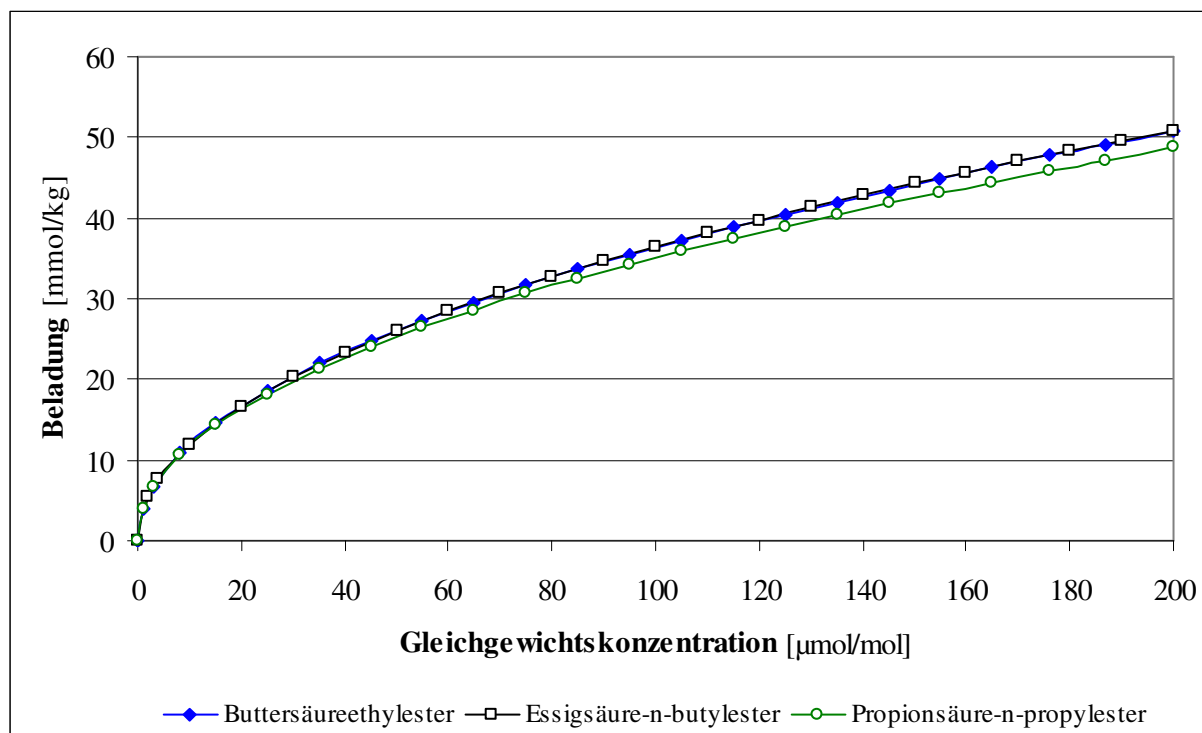


Abb. 4.30: Adsorptionsisothermen von **1** in verschiedenen Esterderivaten.

4.2.3 Homologe Reihen von Adsorptiven

Auch bei den Adsorptiven wurde der Einfluss der Anzahl ihrer aliphatischen C-Atome ermittelt. Hierzu wurden drei Monophenolalkoxyether als Adsorptive eingesetzt. Die Strukturformeln dieser Verbindungen können Abb. 4.31 entnommen werden.

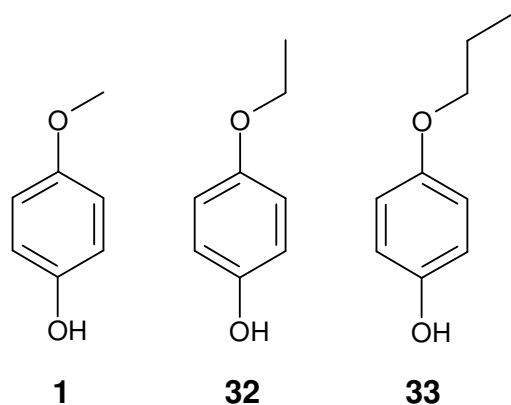


Abb. 4.31: Strukturformeln der verwendeten Monophenoletherderivate.

Der Grundgedanke bei dieser Variation der Molekülstrukturen war der gleiche wie bei den Lösungsmitteln. Durch einen höheren Anteil an Methylgruppen wurde die Polarität der Stoffe sukzessive erniedrigt.

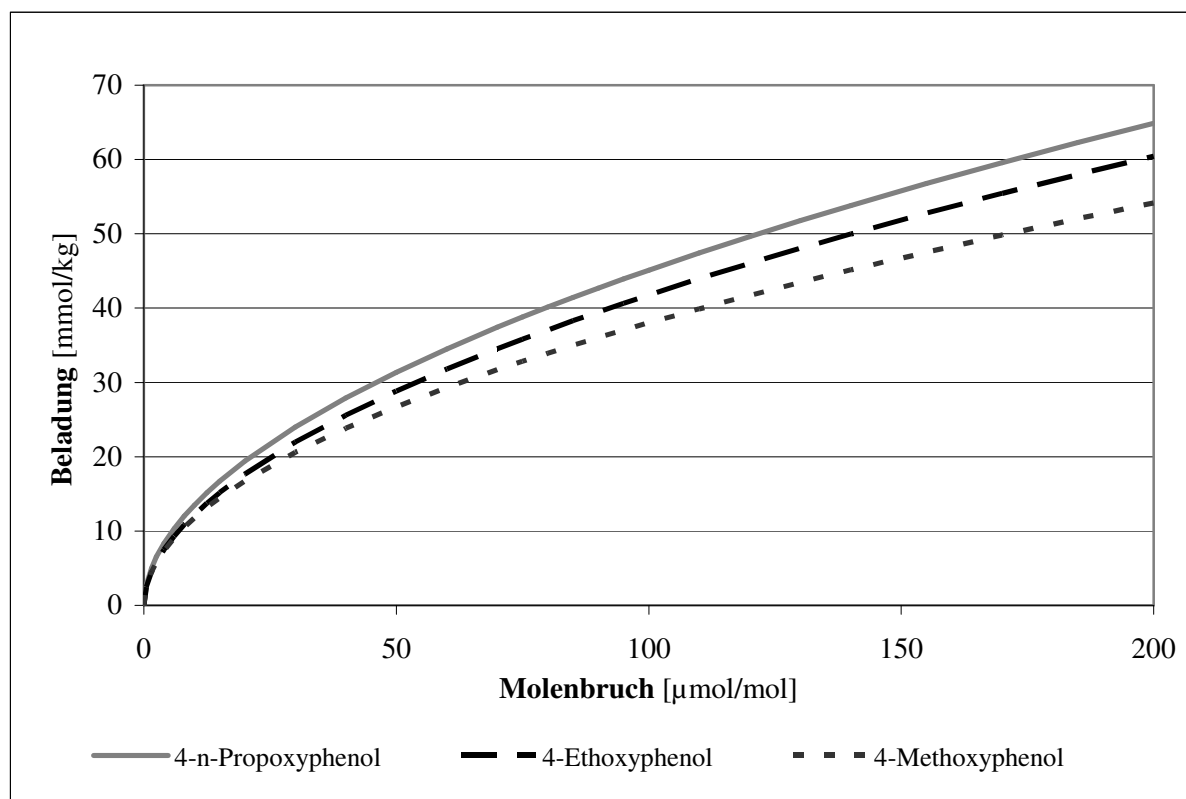


Abb. 4.32: Vergleichende Gegenüberstellung der Adsorption von 4-Methoxyphenol, 4-Ethoxyphenol und 4-*n*-Propoxyphenol aus Essigsäureethylester mit der Aktivkohle CGF 1-3/100.

Vergleicht man die Adsorption verschiedener Monophenolether, stellt man unabhängig von Lösungsmittel und Adsorbens fest, dass die Beladungen umso höher sind, je länger die aliphatischen Seitenketten sind. In Abb. 4.32 wird dieser Sachverhalt veranschaulicht. Dargestellt wird das Adsorptionsverhalten der Monophenolether MeHQ **1**, EtHQ **32** und *n*PrHQ **33** aus Ethylacetat **27**. Mit MeHQ werden die niedrigsten, mit *n*PrHQ die höchsten Beladungen gemessen. Die Unterschiede sind gering, aber noch signifikant. Dieses Ergebnis steht mit den Befunden bei der Variation der C-Atomkettenlänge der Lösungsmittel im Einklang, da in beiden Fällen ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Affinität eines Moleküls zum Adsorbens und der Anzahl seiner aliphatischen Gruppen besteht. Die Auswirkung auf die Beladungen durch eine Änderung der C-Atomkettenlänge des Adsorptivs ist jedoch deutlich geringer als es entsprechende Änderungen bei den Lösungsmittelmolekülen sind. Dies wird auch anhand der Modellierungsergebnisse deutlich (siehe Kap. 5.1).

4.2.4 Gegenüberstellung von funktionellen Gruppen

Ketone und Ester unterscheiden sich in ihrer Struktur durch ein Sauerstoffatom neben der Carbonylgruppe (siehe hierzu auch Abb. 4.28). Dies hat auf ihre π -Elektronenanzahl und ihre sterische Komplexität keinen Einfluss. Allerdings erhöht sich durch das zusätzliche O-Atom der Ester die Partialladung des Carboxy-C-Atoms im Vergleich zum Carbonyl-C-Atom des Ketons (siehe Abb. 4.33 und Tab. 4.4). Für Butanon und Ethylacetat wurde die Gesamtpolarität nach Gleichung (2.14) berechnet, um eine vergleichende Abschätzung des Dipolmoments/der „Polarität“ beider Moleküle zu erhalten. Dabei zeigt sich, dass der Betrag der Gesamtpolarität $|\vec{P}|$ von Butanon (305) höher als der von Ethylacetat (278) ist. Die Details der Berechnungen sind in den Anhängen G und H zu finden.

Tab. 4.4: Atomladungen q der Moleküle Butanon und Ethylacetat [117].

2-Butanon			Ethylacetat		
Hauptatom	$q(\text{Hauptatom})$	$q(\text{H-Atom})$	Hauptatom	$q(\text{Hauptatom})$	$q(\text{H-Atom})$
C(1)	-0,68 e	0,23 e	C(1)	-0,68 e	0,25 e
C(2)	0,55 e	-	C(2)	0,86 e	-
C(3)	-0,53 e	0,23 e	C(3)	-0,19 e	0,23 e
C(4)	-0,55 e	0,21 e	C(4)	-0,62 e	0,21 e
O(5)	-0,55 e	-	O(5)	-0,62 e	-
			O(6)	-0,77 e	-

Tab. 4.5: Ladungsdifferenzen der Moleküle Butanon und Ethylacetat.

2-Butanon		Ethylacetat	
Bindung	Δq -Wert	Bindung	Δq -Wert
C ₁ C ₂	1,23	C ₁ C ₂	1,55
C ₂ C ₃	1,06	C ₂ O ₆	1,57
C ₃ C ₄	0,02	O ₆ C ₃	1,57
C ₂ =O ₅	1,10	C ₃ C ₄	0,52
		C ₂ =O ₅	1,48

Für die Adsorption auf Aktivkohle ist aber nicht die Gesamtpolarität des Moleküls ausschlaggebend, sondern die Verteilung der Ladung auf dem Molekül. In Tab. 4.5 werden die Ladungsdifferenzen zwischen den Atomen von Butanon und Ethylacetat wiedergeben. Man erkennt, dass die Ladungsschwankungen entlang der Molekülkette von Ethylacetat wesentlich stärker ausgeprägt sind als es bei Butanon der Fall ist. Diese Eigenschaften machen Ester aber zu Molekülen mit höherer lokaler Polarität als Ketone, obwohl das Gesamtdipolmoment geringer ist als im Fall der Ketone.

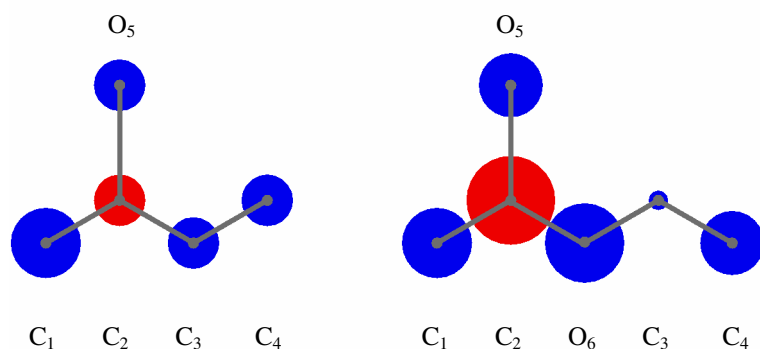


Abb. 4.33: GröÙe der Atomladungen von Butanon und Ethylacetat.

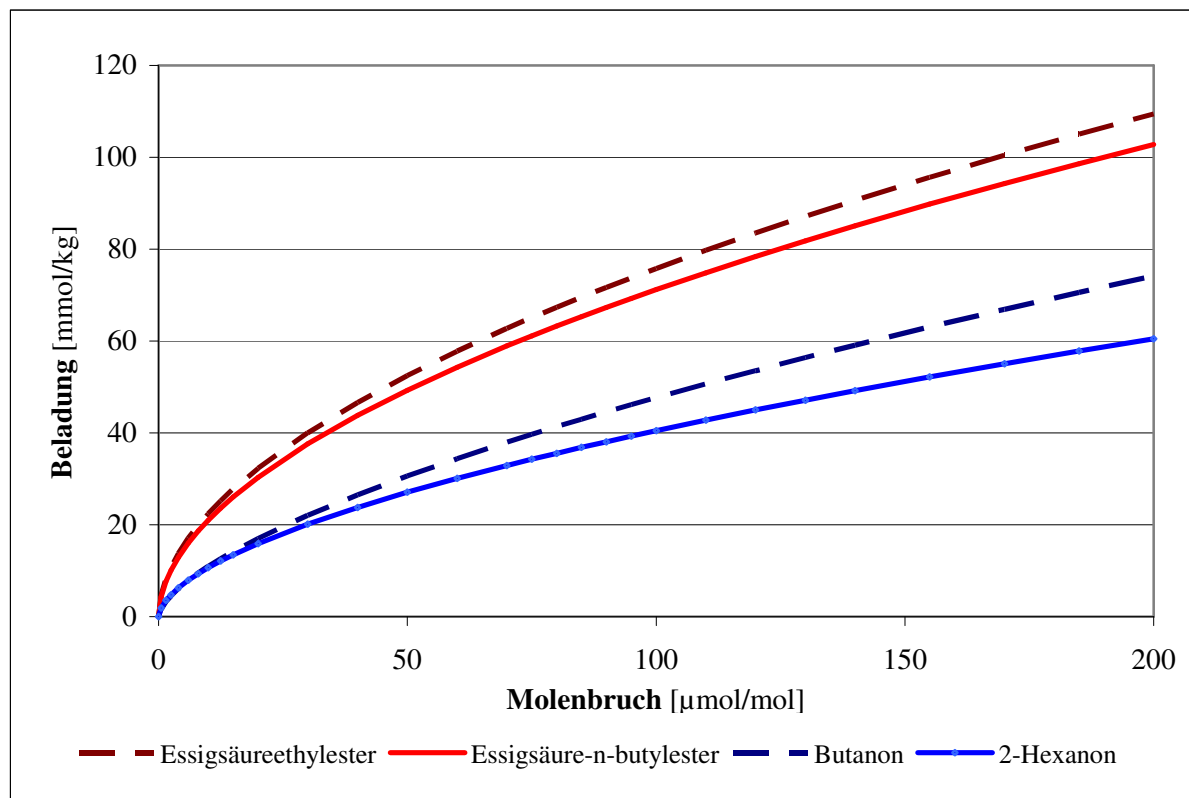


Abb. 4.34: Vergleichende Gegenüberstellung der Adsorption von 4-Methoxyphenol aus verschiedenen Estern und Ketonen mit der Aktivkohle PAK A 1420.

Als Beispiel für diese Untersuchungen werden in Abb. 4.34 die Isothermen von MeHQ in zwei Estern und in den vergleichbaren Ketonen mit der Aktivkohle PAK A 1420 gezeigt. Bei den Estern werden höhere Beladungen als bei den Ketonen mit der gleichen Anzahl an Kohlenstoffatomen gemessen. Bei 24 korrespondierenden Keton-Ester-Paaren wurden bei den Estern durchschnittlich um den Faktor $1,75 \pm 0,1$ höhere Beladungen ermittelt. Für diese Untersuchungen wurden zwei Aktivkohlen (PAK A 1420 und CGF 1-3/100), drei Adsorptive (MeHQ, EtHQ und *n*PrHQ) sowie Carbonylverbindungen mit einer Länge von drei bis sechs

Kohlenstoffatomen verwendet. Signifikante Unterschiede bei den Vergleichsfaktoren (d.h. dem Verhältnis von q_{Ester} zu q_{Keton}) traten ausschließlich bei den kürzerkettigen C3- und C4-Verbindungen auf. Hier sind die Beladungen lediglich um den Faktor 1,65 höher. Hinsichtlich der Adsorbentien und Adsorptive konnten keine statistisch auffälligen Unterschiede beobachtet werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Phenolderivate aus den Estern mit höherer lokaler Polarität besser adsorbiert werden als aus den Ketonen.

Dieses Beispiel ist ein weiterer Beleg dafür, dass die Adsorptionseigenschaften eines Systems stark von den Inkrementen der beteiligten Spezies, also von Lösungsmittel und Adsorptiv, abhängig sind.

4.2.5 Mehrwertige Alkohole

Durch eine zusätzliche Hydroxygruppe wird ein Alkohol zu einem Diol. Aufgrund dieser strukturellen Eigenschaft haben Diole eine höhere Polarität als Alkohole. Um den Einfluss einer zweiten Hydroxygruppe auf die Adsorption zu ermitteln, wurde 4-Methoxyphenol aus mehreren zweiwertigen Alkoholen adsorbiert. So ist eine gegenüberstellende Betrachtung der Paare Ethanol/1,2-Ethandiol und 1-Propanol/1,3-Propanol möglich. Die Strukturformeln dieser Verbindungen sind Abb. 4.36 zu entnehmen. Für diese Fragestellung wurde nur eine Aktivkohle verwendet (CGF 1-3/100).

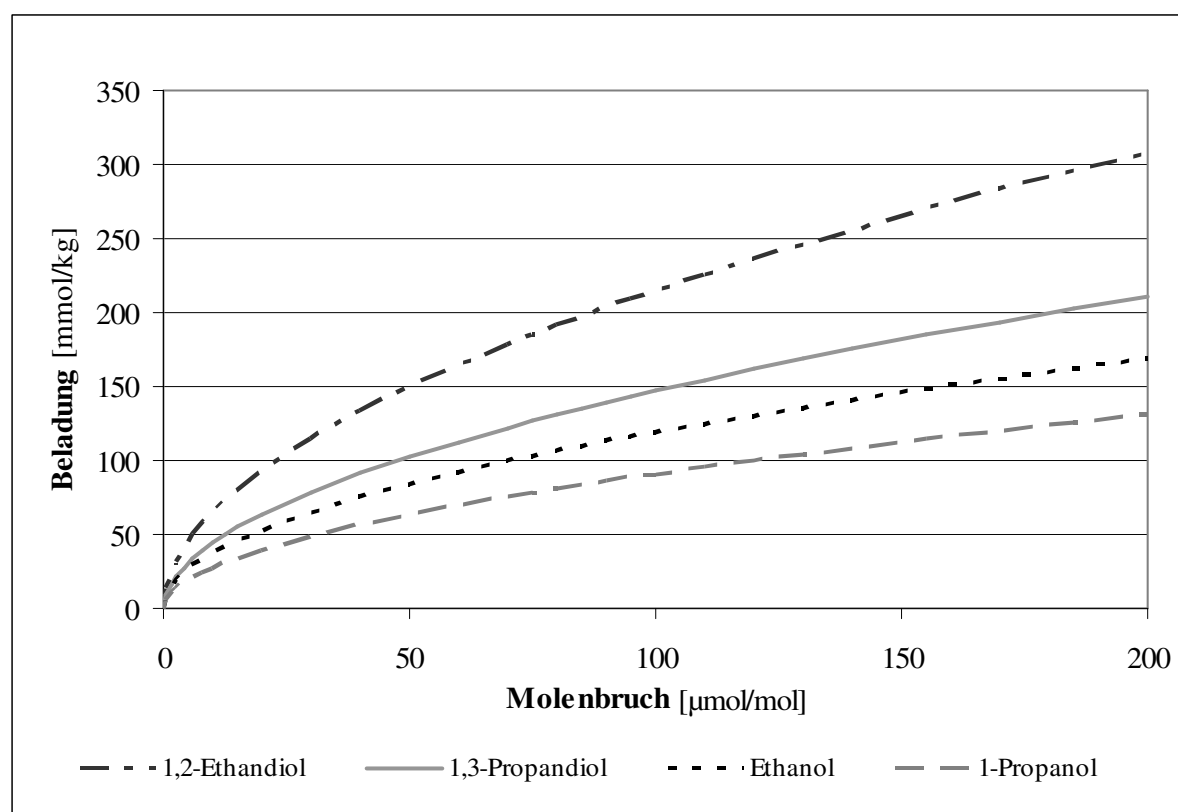


Abb. 4.35: Adsorptionsvergleich von 4-Methoxyphenol aus ein- und mehrwertigen Alkoholen mit der Aktivkohle CGF 1-3/100.

Das Ergebnis dieser Gegenüberstellung in Abb. 4.35 zeigt, dass bei Verwendung eines Diols höhere Beladungen gemessen werden als mit einem vergleichbaren Alkohol. Bei der Gegenüberstellung von **35** mit **34** ergeben sich für das Diol etwa um den Faktor 2,3 höhere Beladungen. Der analoge Vergleich mit den C3-Lösungsmitteln liefert den Faktor 1,9. Die Isotherme von MeHQ in 1,2-Ethandiol liegt in der gleichen Größenordnung wie die von MeHQ in Methanol. Dieses Ergebnis ist plausibel und fügt sich in das bisherige Bild gut ein, weil die Beladungen bei Verwendung eines stärker polaren Lösungsmittels höher werden. Eine Verdoppelung der Hydroxygruppen des Lösungsmittels führt in guter Approximation zu einer Verdoppelung der Beladungen.

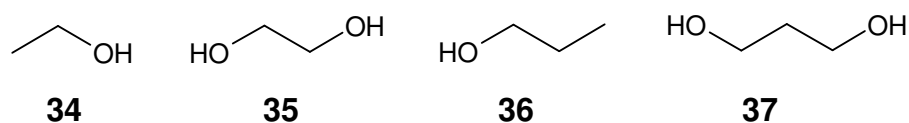


Abb. 4.36: Strukturformeln der untersuchten ein- und zweiwertigen Alkohole.

4.3 Einfluss der sterischen Komplexität

4.3.1 Cyclische und lineare Lösungsmittel

Die beiden Ketone Cyclohexanon und 2-Hexanon unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Summenformel nur um zwei Wasserstoffatome. Die Polarität und die Anzahl der π -Elektronen der beiden Lösungsmittel sind gleich. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturen haben die Stoffe signifikant verschiedene räumliche Ausdehnungen. In Abb. 4.37 wird dies mit Hilfe von Kugelmodellen dargestellt. Die beiden Moleküle sind in zwei Ansichten dargestellt. In der Seitenansicht wurde eine Darstellung zwischen zwei Platten gewählt, um die unterschiedlichen Ausdehnungen der Moleküle in Richtung der z -Achse besser darstellen zu können. Diese Darstellungsweise sollte in etwa der Situation bei der Adsorption auf Aktivkohlen entsprechen, von denen angenommen wird, dass sie in vielen Fällen Schlitzporen enthalten. Die Moleküle liegen jeweils in der xy -Ebene und haben somit in z -Richtung ihre geringste Ausdehnung. Es ist zu erkennen, dass Cyclohexanon einen größeren Raumbedarf als das lineare Keton hat. In z -Richtung ist die räumliche Ausdehnung des cyclischen Teilchens um etwa 30% größer. Die Ursache hierfür ist, dass es sich bei Cyclohexan nicht um eine planare Verbindung handelt, da die C-Atome sp^3 -hybridisiert sind. Die Werte für die Atomabstände und -winkel wurden aus Standardwerken entnommen [77].

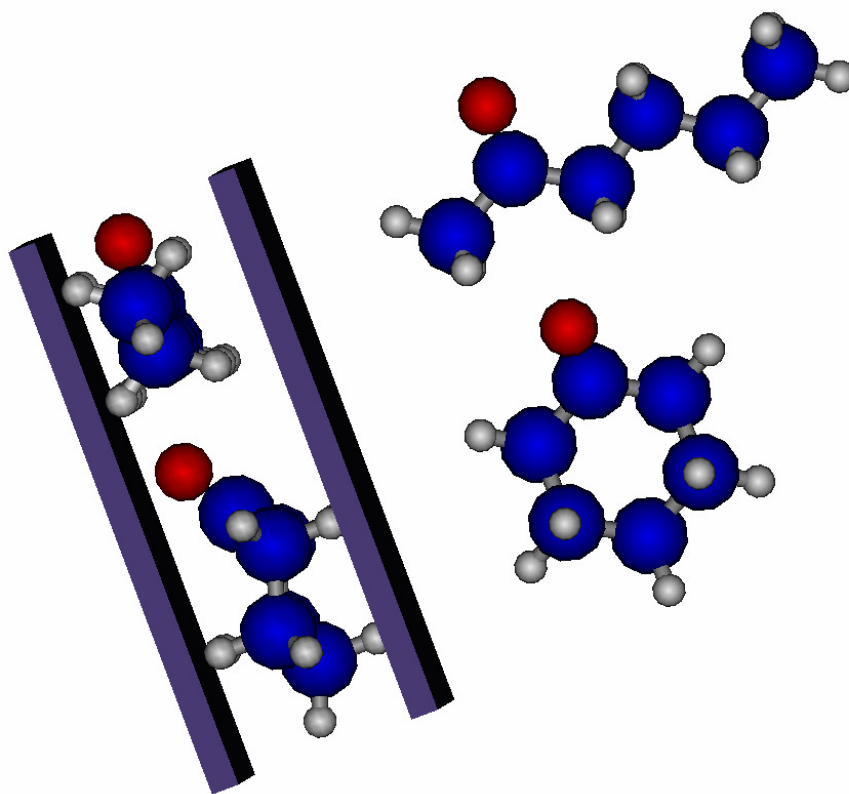


Abb. 4.37: Kugelmodell von Cyclohexanon und 2-Hexanon.

Bei der Adsorption von Monophenolethern (MeHQ, EtHQ und *n*PrHQ) misst man durchschnittlich etwa die dreifachen Beladungen bei Verwendung des ringförmigen Ketons als Lösungsmittel im Vergleich zum linearen Keton (siehe Abb. 4.38). Diese Aussage gilt für alle verwendeten Adsorptive und Aktivkohlen. Der Ringschluss des Lösungsmittels hat deutliche Auswirkungen auf den Gesamtprozess. Dieser Sachverhalt lässt sich durch den folgenden Vergleich weiter untermauern: Die Entfernung von 4-Methoxyphenol mit der Aktivkohle CGF 1-3/100 wurde aus insgesamt 45 Lösungsmitteln untersucht. Mit dem linearen Keton 2-Hexanon wurden die niedrigsten Beladungen dieser Reihe gemessen. Mit Cyclohexanon hingegen liegen die Beladungen auf einem Niveau wie bei 1-Propanol und 1-Butanol. Sie liegen an 16. Stelle bei den Beladungen der Messungen mit MeHQ und CGF 1-3/100. Somit werden die Einflüsse der im Vergleich zu den Alkoholen geringeren Polarität und des Vorhandenseins von π -Elektronen kompensiert.

4.3.2 Primäre und sekundäre Alkohole

Durch die Verlagerung einer endständigen Hydroxygruppe in die Mitte eines Moleküls entsteht aus einem primären Alkohol ein sekundärer Alkohol. Sekundäre Alkohole haben im

Vergleich zu ihren primären Isomeren eine geringfügig höhere Gesamtpolarität, eine etwas höhere Flüchtigkeit und etwa um 15-20°C niedrigere Siedepunkte [76]. Das Löslichkeitsverhalten der beiden Stoffgruppen ist vergleichbar. Wegen der schlechteren Zugänglichkeit der sekundären HO-Gruppe haben sie eine geringere Reaktivität als ihre Isomere.

Durch die nun in der Molekülmitte abstehende Hydroxygruppe ändert sich das räumliche Erscheinungsbild. Zur Veranschaulichung der unterschiedlichen Molekülgeometrien werden exemplarisch in Abb. 4.39 die Strukturen von 1-Butanol und 2-Butanol als Kugelmodelle in drei verschiedenen Raumrichtungen dargestellt. Man erkennt, dass der Raumbedarf in zwei Raumrichtungen bei 2-Butanol um ca. 20% höher ist. Außerdem werden die Orientierungsmöglichkeiten bei der Anlagerung auf der Aktivkohle eingeschränkt.

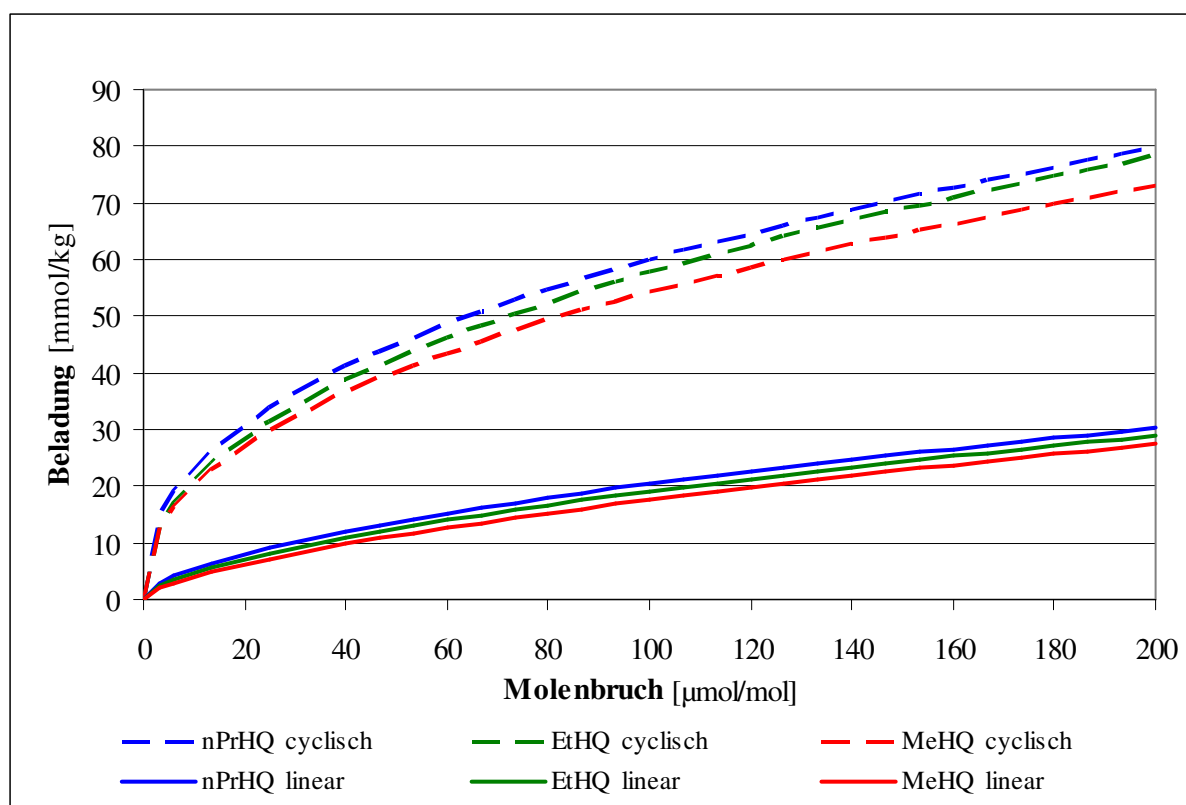


Abb. 4.38: Isothermen von Phenolderivaten aus Cyclohexanon und aus 2-Hexanon mit CGF 1-3/100.

In Abb. 4.40 wird das Adsorptionsverhalten von MeHQ aus primären und sekundären Alkoholen gegenübergestellt. Als Aktivkohle wurde CGF 1-3/100 verwendet. Der Grafik kann entnommen werden, dass die Adsorption aus sekundären Alkoholen stärker ist als aus primären Alkoholen. Dies zeigt, dass sekundäre Alkohole weniger gut mit Phenolderivaten konkurrieren können als primäre Alkohole. Der Grund hierfür wird, wie zuvor bei den cyclischen Verbindungen, in der größeren sterischen Komplexität gesehen.

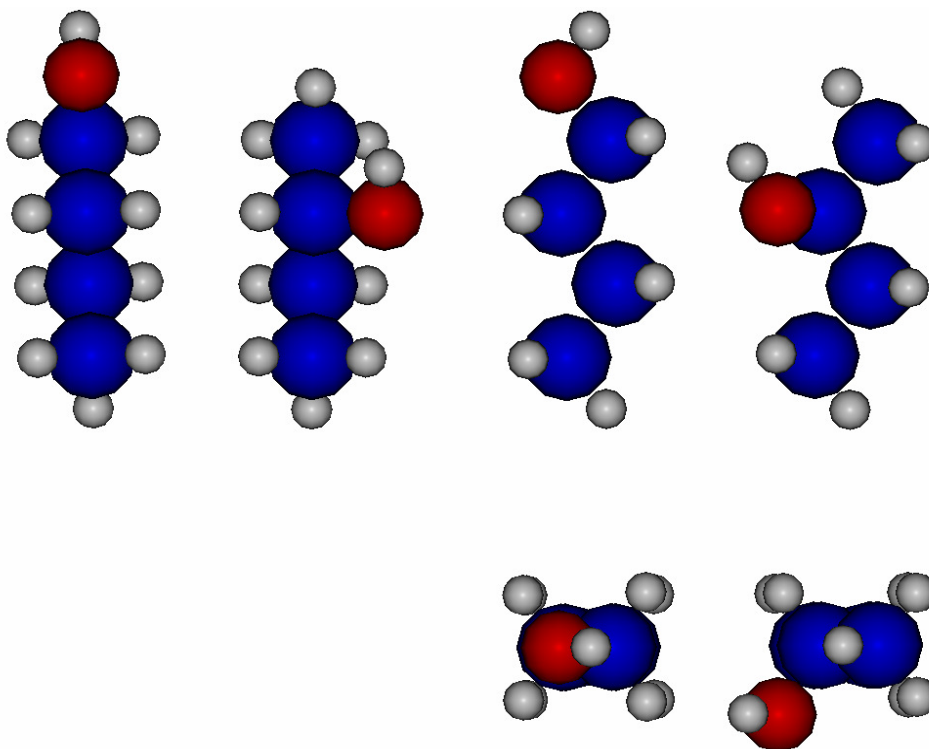


Abb. 4.39: Kugelmodelle von 1-Butanol und 2-Butanol.

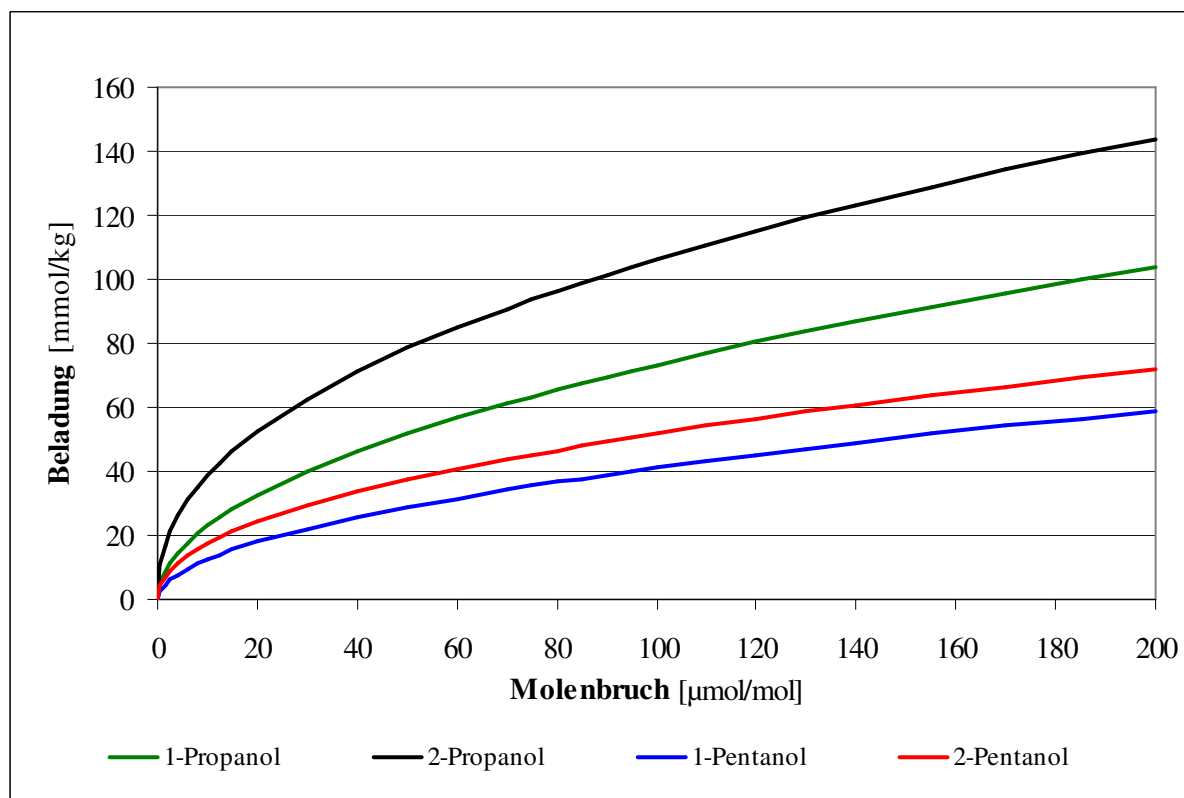


Abb. 4.40: Isothermen von MeHQ in primären und sekundären Alkoholen mit CGF 1-3/100.

Zur Untermauerung dieses Sachverhalts wurden insgesamt acht Adsorptive, zwei Aktivkohlen und vier Lösungsmittelpaare der C3- bis C6-Alkohole eingesetzt. Insgesamt wurde in 26 Fällen die Adsorption aus einem primären Alkohol mit der aus dem entsprechenden sekundären

Alkohol verglichen. Bei den C3-Alkoholen war die Beladung bei dem sekundären Isomer um durchschnittlich 60% höher, bei den Butanolen waren es 50%, bei den Pentanolen waren es noch 33% und bei den C6-Alkoholen waren es schließlich noch 22%. Mit zunehmender Kohlenstoffatomkettenlänge des Lösungsmittels wurde der relative Unterschied zwischen den Isomeren geringer.

Die genannten Unterschiede treten auch bei mehrwertigen Alkoholen auf. So findet man für die Entfernung von MeHQ aus 1,2-Propanol um ca. 20% höhere Beladungen als aus dem isomeren 1,3-Propanol.

4.3.3 Alkohole mit verzweigter Kohlenstoffatomkette

Ergänzend zu den Unterschieden zwischen primären und sekundären Alkoholen wurden auch die Auswirkungen untersucht, die durch eine Verzweigung der Kohlenstoffatomkette entstehen. Hierzu wurden verzweigte C4- und C5-Alkohole als Lösungsmittel verwendet. Da die Erkenntnisse bei beiden Gruppen die gleichen waren, wird nachfolgend nur von den längerkettigen C5-Alkoholen berichtet. Ihre Strukturformeln werden in Abb. 4.41 wiedergegeben. Als Adsorptiv wurde wieder MeHQ verwendet. Als Adsorbens wurde nur die granuliert Aktivkohle CGF 1-3/100 eingesetzt.

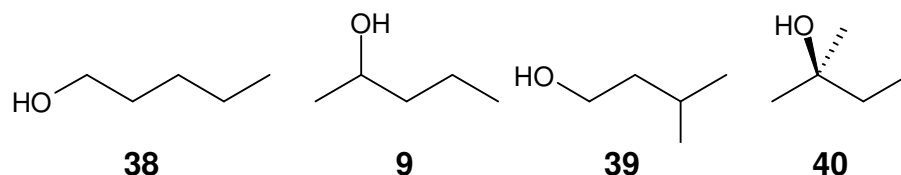


Abb. 4.41: Strukturformeln der eingesetzten C5-Alkohole.

Die Struktur der Verbindungen 2-Butanol **9** und 3-Methyl-1-butanol **39** ist ähnlich, da beide Stoffe ein tertiäres Kohlenstoffatom haben. Der relative Raumbedarf von **39** ist aber weit höher, weil die seitlich abstehende Methylgruppe im Vergleich zu der Hydroxygruppe voluminöser ist. Beim tertiären Alkohol 2-Methyl-2-butanol **40** ist der relative Raumbedarf noch höher, weil nun zwei Gruppen am selben C-Atom seitlich abstehen und so den kleinsten Moleküldurchmesser vergrößern.

Das Ergebnis der Adsorptionsexperimente mit diesen Lösungsmittelmolekülen wird in Abb. 4.42 wiedergegeben. Man erkennt, dass die Beladungen umso höher werden, je voluminöser die Stoffe sind. So ist die Beladung mit 4-Methoxyphenol im tertiären Alkoholisomer **40** mehr als doppelt so hoch als mit dem primären Alkohol 1-Pentanol **38**. Die Isothermen mit den anderen beiden Lösungsmitteln reihen sich je nach dem Grad ihrer sterischen Komplexi-

tät zwischen diesen beiden Grenzfällen ein. Die Isotherme von 2-Pentanol liegt über der von 1-Pentanol und die Isotherme von 3-Methyl-1-butanol liegt unterhalb der von 2-Methyl-2-butanol.

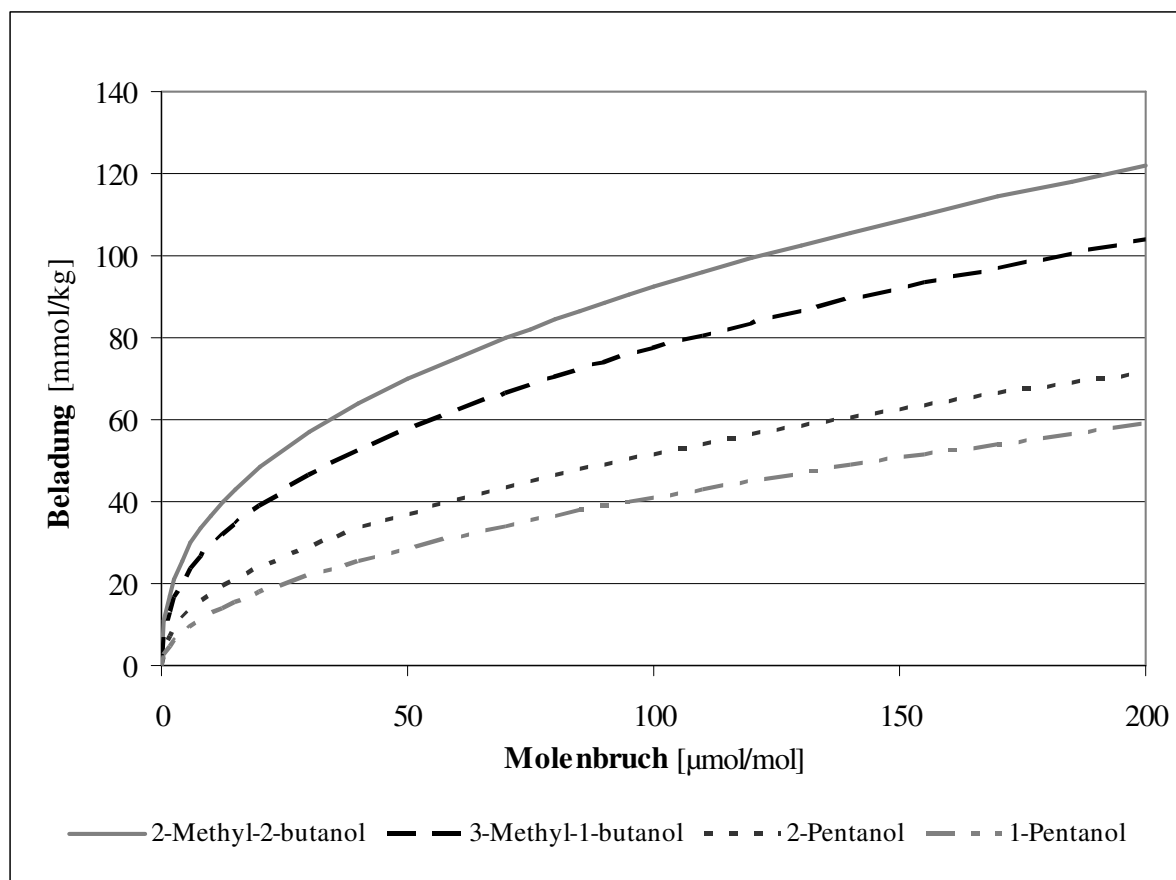


Abb. 4.42: Isothermen von MeHQ in C5-Alkoholen.

Tab. 4.6: Relative Beladungen von MeHQ in diversen C5-Alkoholen, Abmessungen dieser Moleküle in alle drei Raumrichtungen sowie deren relative Querschnittsfläche in der yz-Ebene.

Solvent	$q(\text{MeHQ})$	x	y	z	Querschnitt _{yz}
2-Methyl-2-butanol	100%	579 pm	384 pm	380 pm	100%
3-Methyl-1-butanol	84%	686 pm	314 pm	305 pm	66%
2-Pentanol	55%	716 pm	315 pm	241 pm	51%
1-Pentanol	44%	797 pm	252 pm	214 pm	37%

Die relativen Beladungen von MeHQ in den einzelnen Lösungsmitteln können Tab. 4.6 entnommen werden. Zudem wurden die Abmessungen der Moleküle für alle drei Raumrichtungen berechnet. Für die Atomgrößen, -winkel und -abstände wurden Standardwerte verwendet [77]. Die Kohlenstoffatome der längsten Kette sind parallel zur der x -Achse ausgerichtet und in die xy -Ebene gelegt. Anschließend wurde der Querschnitt der Alkohole in der yz -Ebene aus dem Produkt der Abmessung in y - und z -Richtung berechnet, um den relativen Platzbedarf der Verbindungen qualitativ abschätzen zu können, wenn sie sich auf einer Ebene anlagern. Wenn man den relativen Querschnitt der Lösungsmittelmoleküle mit der jeweiligen relativen Bela-

dung des Adsorptivs korreliert, dann stellt man einen qualitativen Zusammenhang fest. Für eine quantitative Korrelation ist das Datenmaterial nicht umfassend genug.

Zur besseren Veranschaulichung der relativen Größenverhältnisse der vier Lösungsmittelmoleküle sind diese Verbindungen in Abb. 4.43 nochmals als Kugelmodelle dargestellt.

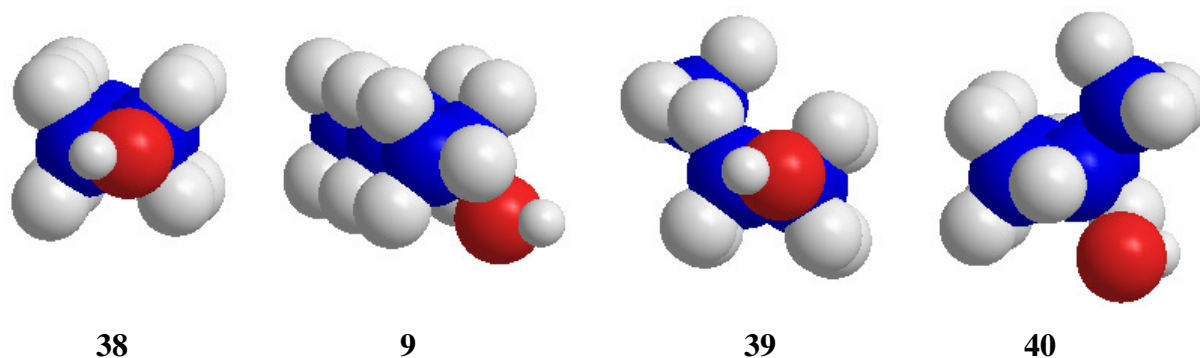


Abb. 4.43: Kugelmodelle der verwendeten C5-Alkohole.

4.3.4 Lineare und verzweigte Ester

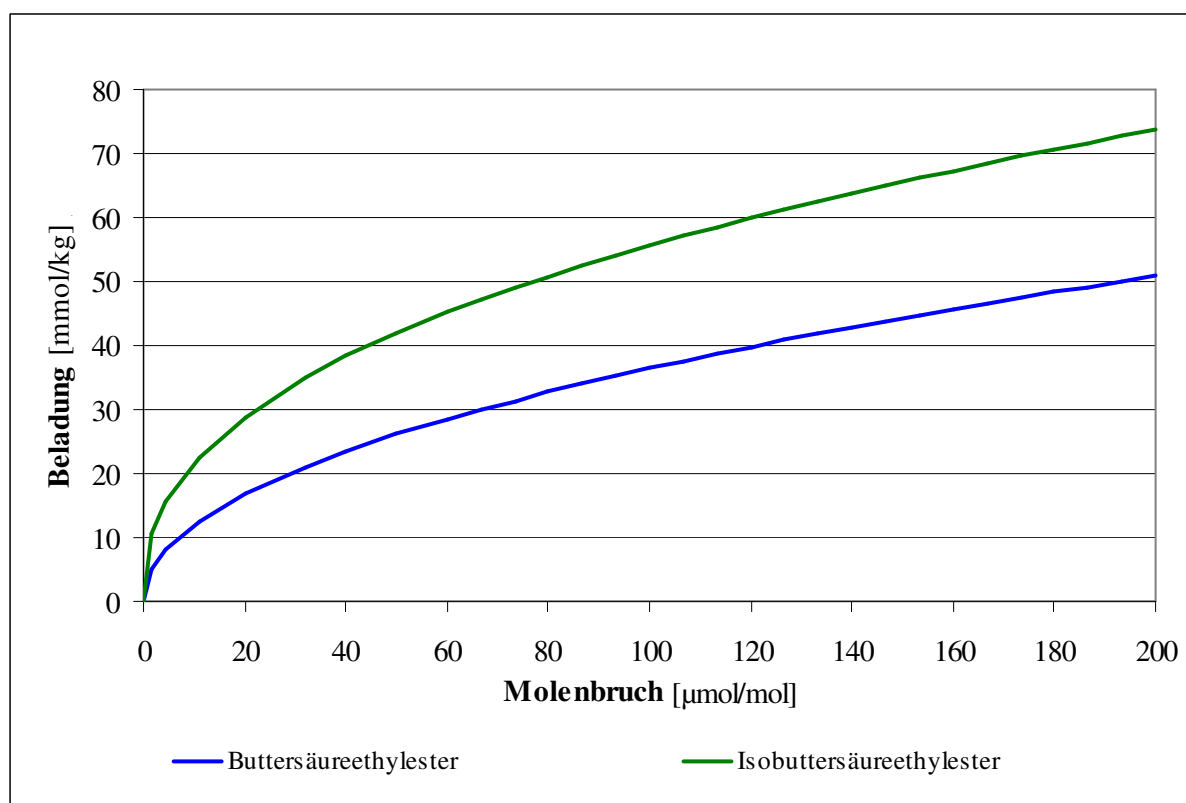


Abb. 4.44: Isothermen von MeHQ in Butter- und Isobuttersäureestern mit CGF 1-3/100.

Um die Auswirkungen einer verzweigten Kohlenstoffatomkette auch bei Estern zu untersuchen, wurde die Adsorption von Monophenolethern aus Isobuttersäureestern und Buttersäureestern mit gleicher molarer Masse verglichen. Im Gegensatz zu Buttersäurederivaten sind

Isobuttersäurederivate am C2-Atom des Säurerests verzweigt. Durch die seitlich abstehende Methylgruppe wächst die sterische Komplexität dieser Stoffgruppe.

In Abb. 4.44 werden die Isothermen von 4-Methoxyphenol in Isobuttersäureethylester und *n*-Buttersäureethylester mit der Aktivkohle CGF 1-3/100 als repräsentatives Beispiel für die durchgeführten Untersuchungen gezeigt. Man erkennt, dass die Beladungen bei dem sterisch anspruchsvolleren Lösungsmittel um etwa 52% höher sind als bei dem linearen Isomer. Im Mittel (21 Vergleiche, 2 Aktivkohlen, 3 Adsorptive, 10 Lösungsmittel) aller zu dieser Fragestellung durchgeführten Messungen findet man bei den verzweigten Lösungsmitteln um den Faktor $1,55 \pm 0,25$ höhere Beladungen als bei den entsprechend linearen Estern. Signifikante Unterschiede konnten weder bei der Verwendung von unterschiedlichen Adsorptiven noch bei den verschiedenen Lösungsmitteln gefunden werden.

4.3.5 *tert*-Butylsubstituenten am Benzenring

Nachdem die Auswirkungen der Molekülgeometrien von verschiedenen Lösungsmitteln auf die Adsorption ausreichend beleuchtet wurde, sollte auch bei den Adsorptiven diese Einflussgröße untersucht werden. Hierzu wurden Phenolderivate mit einer sperrigen *tert*-Butylgruppe eingesetzt. Eine *tert*-Butylgruppe besteht aus einem quartären C-Atom, an dem sich drei Methylgruppen befinden. Die Bindungswinkel zwischen den C-Atomen betragen jeweils $109,5^\circ$. Dies führt zu einem großen relativen Raumbedarf von aromatischen Molekülen mit diesen Seitengruppen.

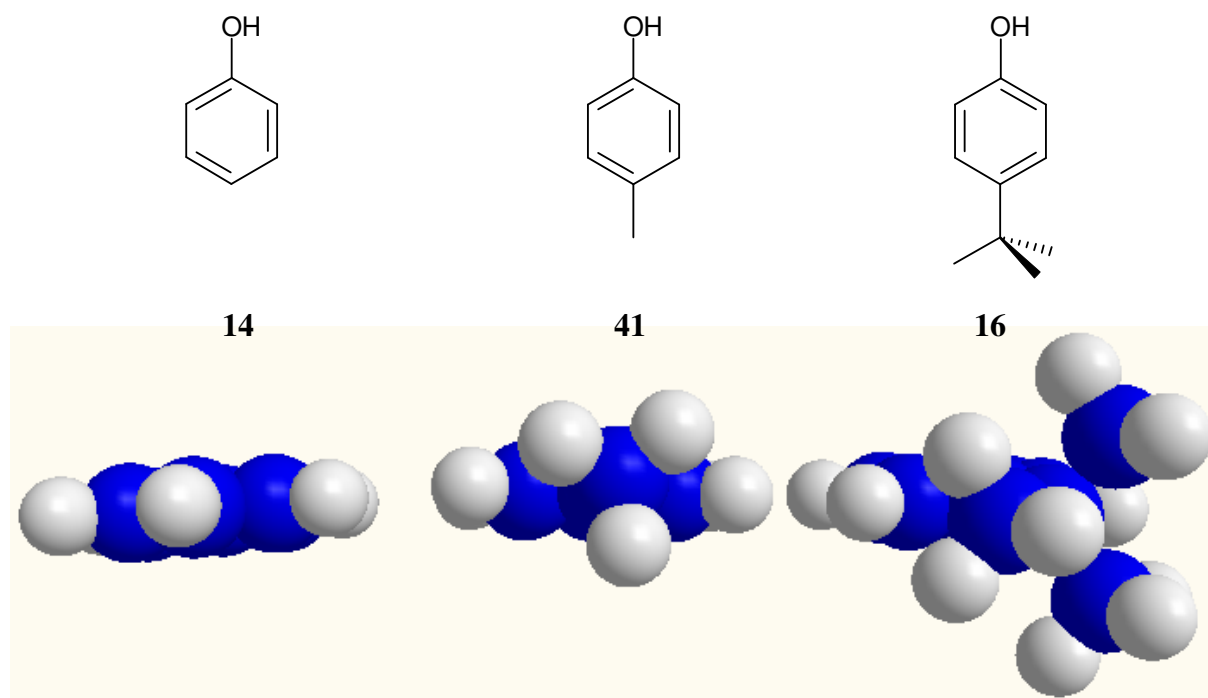


Abb. 4.45: Kugelmodelle von Phenol, 4-Methylphenol und 4-*tert*-Butylphenol.

Zur Illustration des stark unterschiedlichen Raumbedarfs von Substituenten werden in Abb. 4.45 drei verschieden große Seitengruppen dargestellt. Abgebildet sind Phenol **14**, 4-Methylphenol **41** und 4-*tert*-Butylphenol **16**. Die Seitengruppen dieser aromatischen Verbindungen in der 4-Position sind somit ein Wasserstoffatom (**14**), eine Methylgruppe (**41**) bzw. eine *tert*-Butylgruppe (**16**). Phenol besteht aus insgesamt 13 Atomen (Summenformel: C_6H_6O), die alle in einer Ebene liegen. Somit ist der Raumbedarf dieser Verbindung in z -Richtung (d.h. senkrecht zur Molekülebene) gleich dem Van-der-Waals-Durchmesser der Kohlenstoffatome. Er liegt bei etwa 340pm [77]. Bei **41** befinden sich die drei Wasserstoffatome der Methylgruppe nicht in der gleichen Ebene wie die anderen Atome dieser Verbindung, sondern stehen senkrecht von der Ebene ab. Hierdurch erhöht sich die Abmessung in z -Richtung um ca. 30% auf etwa 440pm. Bei der *tert*-Butylgruppe von **16** befinden sich an der gleichen Stelle, wo sich bei **41** die H-Atome befinden, drei Methylgruppen. Hierdurch erhöht sich die Abmessung von **16** (senkrecht zur Ringebene) auf einen Wert von ca. 680pm. Im Vergleich zu **14** ist das eine Steigerung um den Faktor zwei, im Vergleich zu **41** beträgt die Steigerung noch etwa 54%.

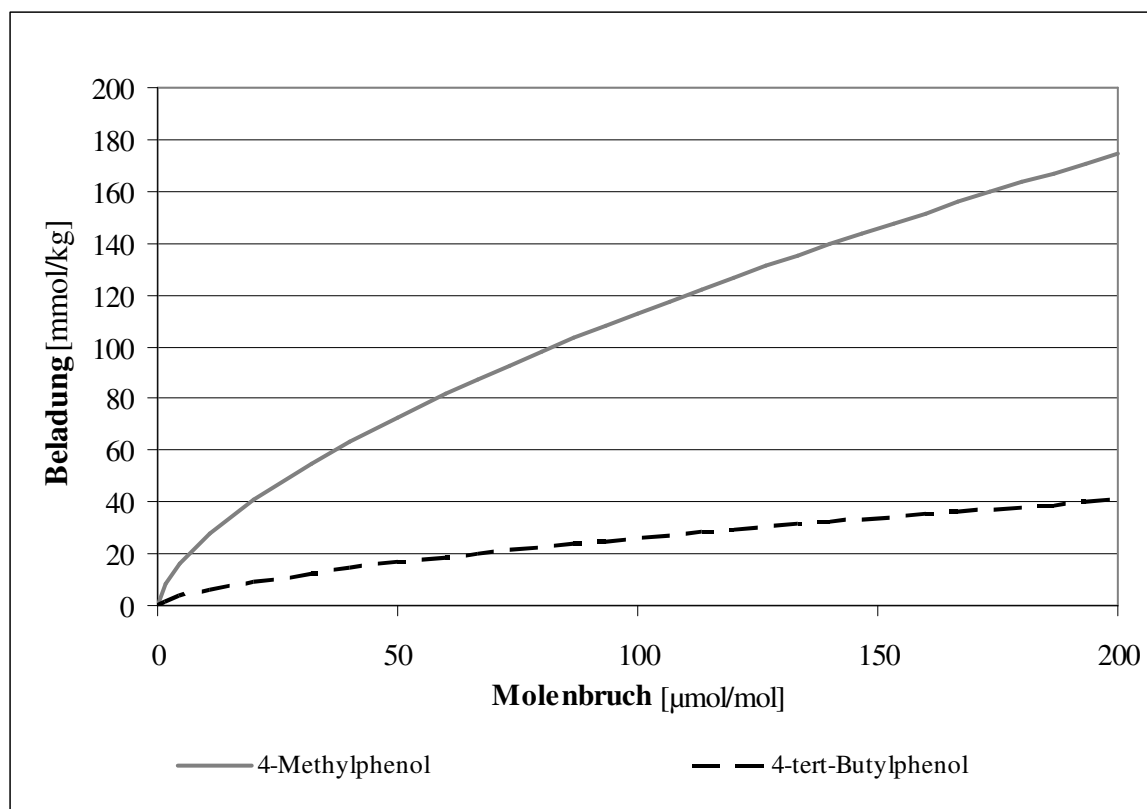


Abb. 4.46: Isothermen von 4-Methylphenol und 4-*tert*-Butylphenol in Methanol mit CGF 1-3/100.

Wie bereits an vorhergehender Stelle erwähnt (siehe Kap. 4.1.3), führt eine *tert*-Butylgruppe am Adsorptiv zu einer Erniedrigung der Beladungen. So findet man bei der Adsorption von Phenol **14** in alkoholischen Lösungsmitteln etwa um den Faktor 3 höhere Beladungen als bei 4-*tert*-Butylphenol **16**. Der analoge Vergleich zwischen den beiden Diphenolen Catechol **15**

und 4-*tert*-Butylcatechol **17** ergibt den Vergleichsfaktor 1,6. Dass der relative Vergleich zwischen den beiden Catecholen geringer als zwischen den beiden Phenolen ist, ist auf die zweite Hydroxygruppe der ersteren Verbindungen zurückzuführen. Hierdurch erhöhen sich die absoluten Beladungen, was zu einer Verringerung des relativen Unterschieds führt. Da aber eindeutig gezeigt werden konnte, dass ein zusätzlicher +I-Substituent am Benzenring die Beladung erhöht (siehe Kap. 4.1), beweisen diese Resultate, dass eine *tert*-Butylgruppe den positiven elektronischen Substituenteneffekt überkompensiert.

Eine direkte Gegenüberstellung von Adsorptiven mit und ohne *tert*-Butylgruppe ist aber nur bedingt aussagekräftig, weil die Adsorptionseigenschaften der Adsorptive auch von der Anzahl ihrer Substituenten abhängig sind. Aus diesem Grund sind die beiden Adsorptive 4-Methylphenol und 4-*tert*-Butylphenol besser vergleichbar, da sie nicht nur die gleiche Anzahl an Substituenten haben, sondern ihre Substituenten auch die gleichen elektronischen Eigenschaften aufweisen. Somit unterscheiden sie sich ausschließlich hinsichtlich ihrer sterischen Eigenschaften. Die Adsorptionsisothermen dieser beiden Moleküle in Methanol mit der Aktivkohle CGF 1-3/100 sind in Abb. 4.46 dargestellt. Die Analyse der Isothermen in fünf verschiedenen Alkoholen ergibt, dass die Beladungen mit 4-Methylphenol durchschnittlich um den Faktor 4,5 höher sind als mit 4-*tert*-Butylphenol.

Im letzten Teil dieser Untersuchungen wurde der Effekt von zwei *tert*-Butylgruppen an einem Molekül untersucht. Hierzu wurde das Adsorptionsverhalten von 2-*tert*-Butyl-4,6-dimethylphenol **41** und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol **42** in Ethylacetat gegenübergestellt. Die Strukturformeln dieser beiden Adsorptive können Abb. 4.47 entnommen werden. Die mit **41** erzielten Beladungen waren im Mittel aller Adsorptive in diesem Lösungsmittel um ca. 70% niedriger. Bei den Messungen mit **42** konnte im Rahmen der vorhandenen Messgenauigkeit keine Beladung mehr festgestellt werden. Somit kann festgehalten werden, dass Phenolderivate mit zwei *tert*-Butylgruppen von den beiden Aktivkohlen PAK A 1420 und CGF 1-3/100 nicht mehr adsorbiert werden können.

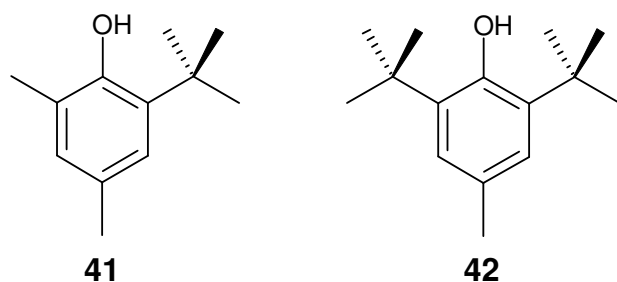


Abb. 4.47: Strukturformeln von hochsubstituierten Phenolderivaten. 2-*tert*-Butyl-4,6-dimethylphenol **41** und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol **42**.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Einfluss der sterischen Komplexität von weitreichender Bedeutung ist und in der gleichen Größenordnung wie die π -Elektronenaktivität des Stoffsystems liegt. Er ist ein gewichtigerer Einflussfaktor als die Polarität der beteiligten Moleküle. Eine quantitative Modellierung von Adsorptionsprozessen in der flüssigen Phase kann deshalb ohne Berücksichtigung dieses Faktors nur in unzureichendem Maße stattfinden.

5 Modellierung der Ergebnisse

Nachfolgend werden zwei Modelle vorgestellt, welche die Beschreibung und Vorausberechnung der Flüssigphasenadsorption ermöglichen. Bei beiden Modellen standen anwendungsorientierte Gesichtspunkte im Vordergrund. Aus diesem Grund wurden empirische Modelle entwickelt, die eine relativ geringe Anzahl an Parametern haben und eine einfache Berechnung ermöglichen.

Beiden hier vorgestellten Modellen liegt die Idee zugrunde, dass sich die Stoffmengenkonzentration der Oberflächenphase im Gleichgewichtszustand, ausgedrückt durch die Beladung q , mit Hilfe der Freundlich-Gleichung (2.6) hinreichend genau und zugleich einfach beschreiben lässt. Durch zahlreiche Vergleichsmessungen konnte festgestellt werden, dass der Exponent n_{Fr} in Gl. (2.6) primär von der Stoffklasse des Lösungsmittels abhängig ist. Deshalb werden die jeweiligen Werte für n_{Fr} für jede Lösungsmittelstoffklasse separat berechnet und tabelliert. Für den anderen Parameter von Gleichung (2.6), nämlich K_{Fr} , wird angenommen, dass $\ln K_{Fr}$ die Summe der einzelnen Inkremente von Lösungsmittel und Adsorptiv multipliziert mit ihrem jeweiligen Beitrag ist.

5.1 Modell I: Beladungen als Funktion der C-Atomkettenlängen

Dass sich der Einfluss der Kohlenstoffkettenlänge des Lösungsmittels auf die Adsorption quantitativ beschreiben lässt, wurde bereits in Kap. 4.2.2 gezeigt. Mit Hilfe von Gleichung (4.1) wurde für 37 Stoffsysteme eine Modellierung vorgenommen (siehe Tab. 4.3). Für jedes System werden drei Parameter benötigt. In Gleichung (4.1) wird der Einfluss der Kombination aus Adsorptiv, Adsorbens und Lösungsmittelgruppe mit Hilfe von a_0 beschrieben. Der Beitrag der aliphatischen Methylgruppen des Lösungsmittels wird durch den empirischen Parameter a_1 ausgedrückt. Der Gruppenexponent n_0 ersetzt den für jede Isotherme individuellen Exponenten n_{Fr} .

Um den Einfluss der C-Atomkettenlängen des Adsorptivs auf K_{Fr} ebenfalls quantitativ berücksichtigen zu können, muss Gleichung (4.1) um einen Term erweitert werden, der diesen Einflussfaktor explizit ausdrückt. Man erhält:

$$q_{eq}(c_{eq}) = q_0^* e^{a_0 + a_1 N_{Lsm} + b_1 N_{Ads}} \left(\frac{c_{eq}}{c_0^*} \right)^{n_0} \quad (5.1)$$

Der Parameter b_1 beschreibt den Einfluss der aliphatischen Seitenketten des Adsorptivs in Abhängigkeit von ihrer C-Atomanzahl N_{Ads} . Hierbei ist wichtig, dass sich diese Kohlenstoff-

atome an derselben Seitenkette des Adsorptivs befinden (siehe Kap. 4.1). In Tab. 5.1 werden die berechneten Parameter für sechs Stoffsysteme, bestehend aus einer Aktivkohle, einer Lösungsmittelstoffgruppe und aus Monophenolethern wiedergegeben.

Tab. 5.1: Empirisch gefundene Parameter zur Modellierung verschiedener Stoffsysteme. Die Adsorptive für alle Systeme sind Monophenolether.

Stoffsystem		Parameter				
Adsorbens	Lösungsmittelgruppe	a_0	a_1	b_1	n_0	Fehler
CGF 1-3/100	Lineare Ketone	1,81	-0,27	0,003	0,59	11,5%
CGF 1-3/100	Lineare Ester	1,78	-0,07	0,011	0,45	8,3%
CGF 1-3/100	Verzweigte Ester	2,64	-0,10	0,028	0,43	7,7%
CGF 1-3/100	Lineare primäre Alkohole	3,01	-0,35	0,019	0,51	11,3%
CGF 1-3/100	Lineare sekundäre Alkohole	3,69	-0,37	0,039	0,47	4,7%
PAK A 1420	Lineare primäre Alkohole	3,25	-0,28	0,037	0,50	5,2%

Die Beschreibung der Isothermen mit (5.1) hat zwei Vorteile gegenüber Gleichung (4.1). Zum einen kann die gleiche Anzahl an Isothermen mit insgesamt weniger Parametern beschrieben werden, da durch die Einbindung der Eigenschaften der Adsorptive für jede Lösungsmittelgruppe nur 4 anstelle von $3n$ Parametern für n Adsorptive notwendig sind. Zum anderen wird der quantitative Einfluss der beiden Parameter N_{Lsm} und N_{Ads} klar ersichtlich. Nachteilig ist ein höherer Fehler bei der Beschreibung der Isothermen. Da der Anstieg des Fehlers jedoch absolut betrachtet gering ist, ist die Beschreibung der experimentellen Befunde mit Gleichung (5.2) sinnvoll. Betrachtet man beispielsweise die Adsorption aus linearen Estern mit der Aktivkohle CGF 1-3/100, so kann man die Ergebnisse von 28 Isothermen mit nur 4 Parametern bei einem mittleren Fehler von 8,3% beschreiben. Bei Verwendung von Gleichung (4.1) benötigt man 15 Parameter (je 3 Parameter für insgesamt 5 Stoffsysteme mit linearen Estern) bei einem mittleren Fehler von 6,0%.

5.2 Modell II: Inkrementenmodell für die Aktivkohle CGF 1-3/100

Bei dem zweiten Modell wird die gleiche Vorgehensweise wie bei dem ersten Modell auf eine größere Anzahl an Isothermen übertragen. Die Datenbasis bilden 119 Isothermen, denen insgesamt 1278 Messpunkte zugrunde liegen. Pro Isotherme wurden zwischen 10 und 12 Messpunkte im Messbereich zwischen 10 und 500 μmol Adsorptiv/mol Lösung für das Modell berücksichtigt, um sicherzustellen, dass der Beitrag, den eine Isotherme zum Gesamtergebnis liefert, in der gleichen Größenordnung liegt.

Als Adsorptive wurden sechs Phenolderivate mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen verwendet (siehe Abb. 5.1). Alle Adsorptive bestehen aus einem Benzenring und können aus vier Inkrementen (siehe Tab. E.1 im Anhang E) zusammengestellt werden.

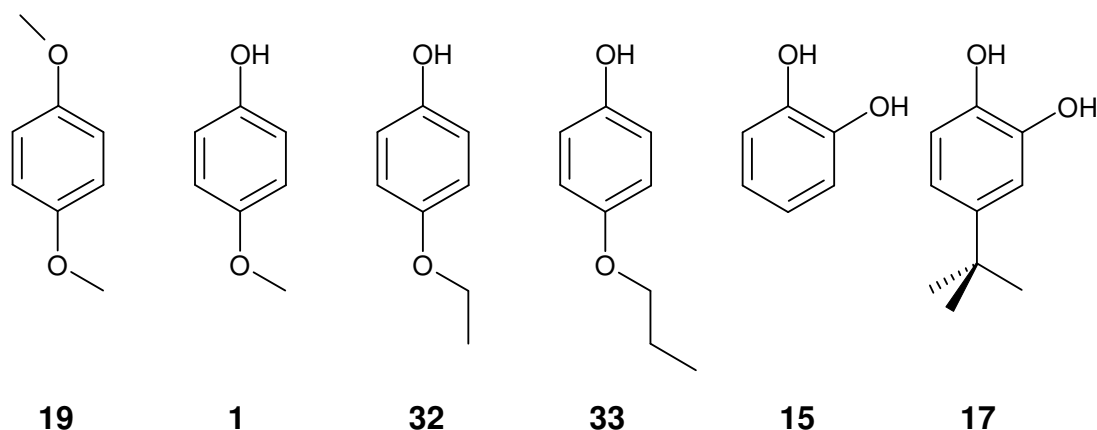


Abb. 5.1: Adsorptive für das Inkrementenmodell der Aktivkohle CGF 1-3/100.

Mit insgesamt 42 untersuchten Verbindungen haben die Lösungsmittel den größten Anteil an diesem Modell. Zum Einsatz kamen Alkohole, Ketone, Ester, Methacrylate und Acetonitril. In Tab. 5.2 sind die Solventien nach Stoffgruppen zusammengefasst. Sie lassen sich in insgesamt zehn Inkremente (siehe Tab. E.1 im Anhang E) zerlegen. Die Inkremente beschreiben sowohl den Aufbau der Kohlenstoffgerüstkette wie auch die vorhandenen Funktionalitäten der Moleküle.

Tab. 5.2: Übersicht über die Lösungsmittel für das Inkrementenmodell.

Lösungsmittelstoffgruppe	Anzahl an Stoffen
Alkohole, primär	6
Alkohole, sekundär	4
Alkohole, mehrwertig	4
Alkohole, verzweigt	3
Ketone	4
Ester, linear	12
Ester, verzweigt	4
Methacrylate	4
Acetonitril	1

Bei der Verwendung von 42 Lösungsmitteln und 6 Adsorptiven sind insgesamt 252 Kombinationen möglich. Da die vollständige Untersuchung aller Stoffsysteme im Rahmen dieser Arbeit aus zeitlichen Gründen nicht möglich war, musste eine Auswahl getroffen werden. Das Adsorptionsverhalten aus den linearen, primären Alkoholen von Methanol bis 1-Hexanol wurde bei allen Adsorptiven untersucht, um sicherzustellen, dass der Polaritätseffekt von homologen aliphatischen Reihen ausreichend implementiert wurde. Für das Adsorptiv MeHQ wurden alle verwendeten Lösungsmittel untersucht. Für die beiden ähnlichen Verbindungen EtHQ und *n*PrHQ wurden etwa 70% der Lösungsmittel verwendet. Durch diese Vorgehensweise konnten zum einen die Ergebnisse mit MeHQ verifiziert werden. Zum anderen konnte hierdurch der Untersuchungsumfang sinnvoll begrenzt werden. Eine Übersicht der in dem

Modell implementierten Kombinationen von Lösungsmitteln und Adsorptiven ist im Anhang in Tab. E.2 zu finden.

Dieses Modell ist für die granulierten Aktivkohle CGF 1-3/100 gültig. Ein vergleichbares Modell für die beiden anderen Aktivkohlen (PAK A 1420 und C40/4 AR) konnte nicht erstellt werden, weil hierfür weniger Messdaten zur Verfügung stehen.

Wiederum erfolgt die Beschreibung der Beladung mit Hilfe der Freundlich-Gleichung (2.6). Die Stoffsysteme werden in Abhängigkeit von ihrem Lösungsmittel in drei Gruppen eingeteilt (siehe Tab. E.1). Für jede Gruppe wird ein Exponent η_i berechnet, der dann für alle Isothermen, die zu dieser Lösungsmittelstoffklasse gehören, verwendet wird.

Da sowohl das Adsorptiv A als auch das Lösungsmittel L ihren Beitrag zur Zusammensetzung der beiden Phasen im Gleichgewicht liefern, lässt sich die Beziehung

$$\ln K_{Fr} = A + L \quad (5.2)$$

ableiten. Der Anteil des Adsorptivs A ist die Summe seiner Inkremente a_j multipliziert mit dem Betrag α_j , den sie zur Adsorption liefern. Es gilt:

$$A = \sum_{j=1}^4 a_j \alpha_j \quad (5.3)$$

Die analoge Vorgehensweise für das Lösungsmittel L ergibt:

$$L = \sum_{l=1}^{10} b_l \lambda_l \quad (5.4)$$

Hierbei ist b_l die Anzahl der jeweiligen Inkremente des Lösungsmittelmoleküls und λ_l der Beitrag des entsprechenden Inkrements.

Die Berechnung der insgesamt 17 Parameter (η_i , α_j und λ_l) erfolgt durch multilinare Regressionsrechnung. Die Werte für diese Parameter sind im Anhang E zu finden (siehe Tab. E.1).

Durch eine Kontrollrechnung kann gezeigt werden, dass der mittlere Fehler der mit diesen Parametern berechneten Messpunkte der Isothermen lediglich 16,6% beträgt. Der Medianwert liegt mit 12,8% noch deutlich unter dem Mittelwert. In 25% aller untersuchten Fälle liegt der Fehler unter 6%. In 15% der Messpunkte ist der Fehler allerdings größer als 31%. Die größte Abweichung eines Messpunkts lag bei 67%. Eine genaue Darstellung der Verteilung der Vorhersagefehlers des Modells ist in Abb. 5.2 zu finden.

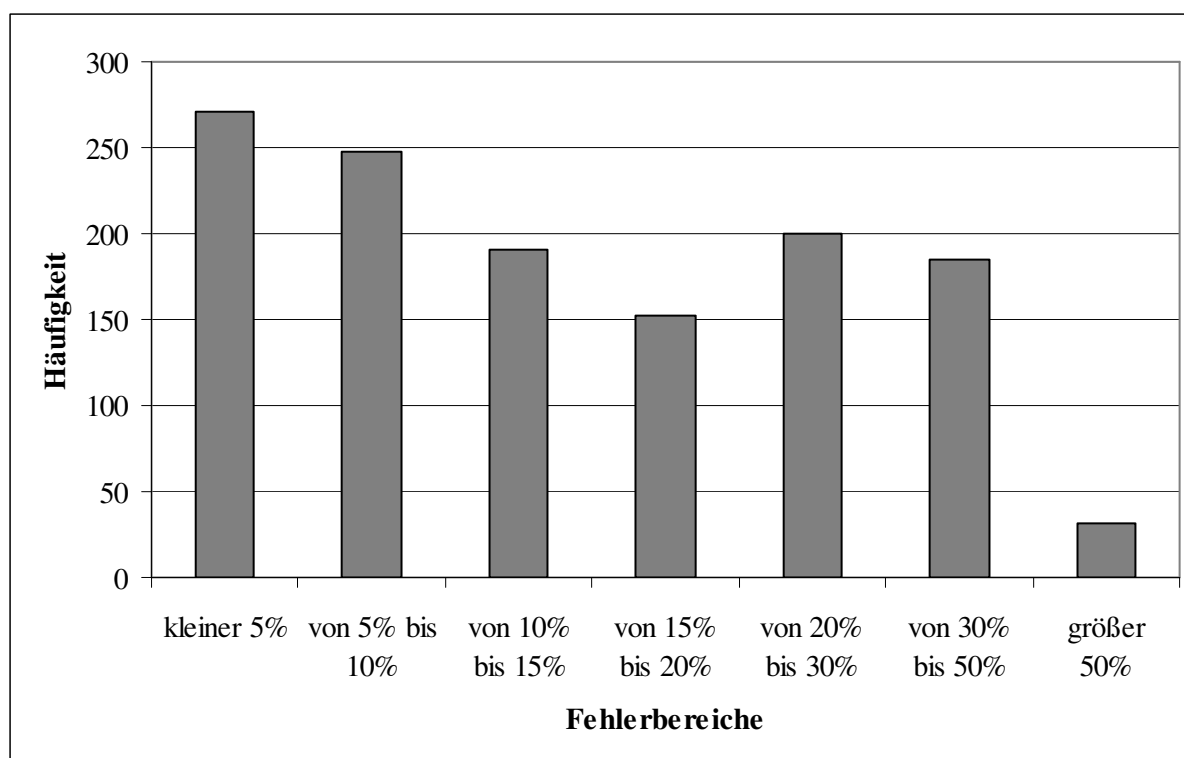


Abb. 5.2: Verteilung der Vorhersagefehler des Inkrementenmodells.

Eine Untersuchung der Vorhersagefehler (siehe Abb. 5.3) für die verschiedenen Adsorptive zeigt, dass bei den Monophenolethern und bei 1,2-Hydroxybenzen die Vorhersagefehler mit Werten zwischen 15 und 17% niedrig sind und sie sich nur geringfügig unterscheiden.

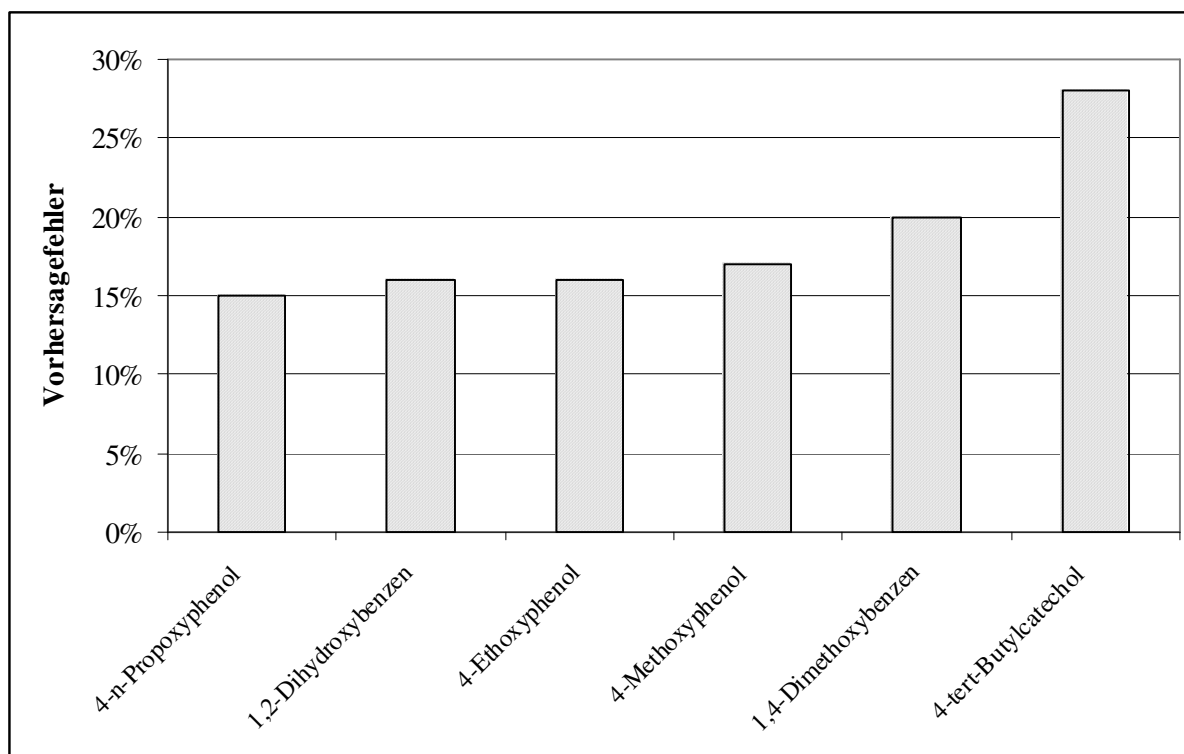


Abb. 5.3: Verteilung der Vorhersagefehler für die Adsorptive.

Für die Isothermen mit 1,4-Dimethoxybenzen liegt der mittlere Fehler bei 20%. Für das voluminöse 4-*tert*-Butylcatechol liegt er mit 28% am höchsten. Der Grund für die höheren Ungenauigkeiten bei diesem Adsorptiv, liegt vor allem an den Messpunkten für Methanol. Hier treten bei der Messung nicht erklärbare Sondereffekte auf, die zu einer höheren Beladung führen. Insgesamt betrachtet, werden für alle Adsorptive die gemessenen Beladungen gut wieder gegeben.

Die Vorhersagefehler für die einzelnen Lösungsmittelgruppen sind in Abb. 5.4 dargestellt. Für Ester und Ketone liegt der mittlere Fehler etwa bei 14%. Der Vorhersagefehler von verzweigten und unverzweigten Estern unterscheidet sich nicht signifikant. Hieraus kann man ableiten, dass die Verzweigung der Lösungsmittelmoleküle vom Modell durch die drei Parameter λ_7 , λ_8 und λ_9 richtig beschrieben wird. Des Weiteren bestätigen diese Ergebnisse, dass es zielführend war den Freundlich-Exponenten n durch den Gruppenexponenten η_3 für alle Ester zusammenzufassen.

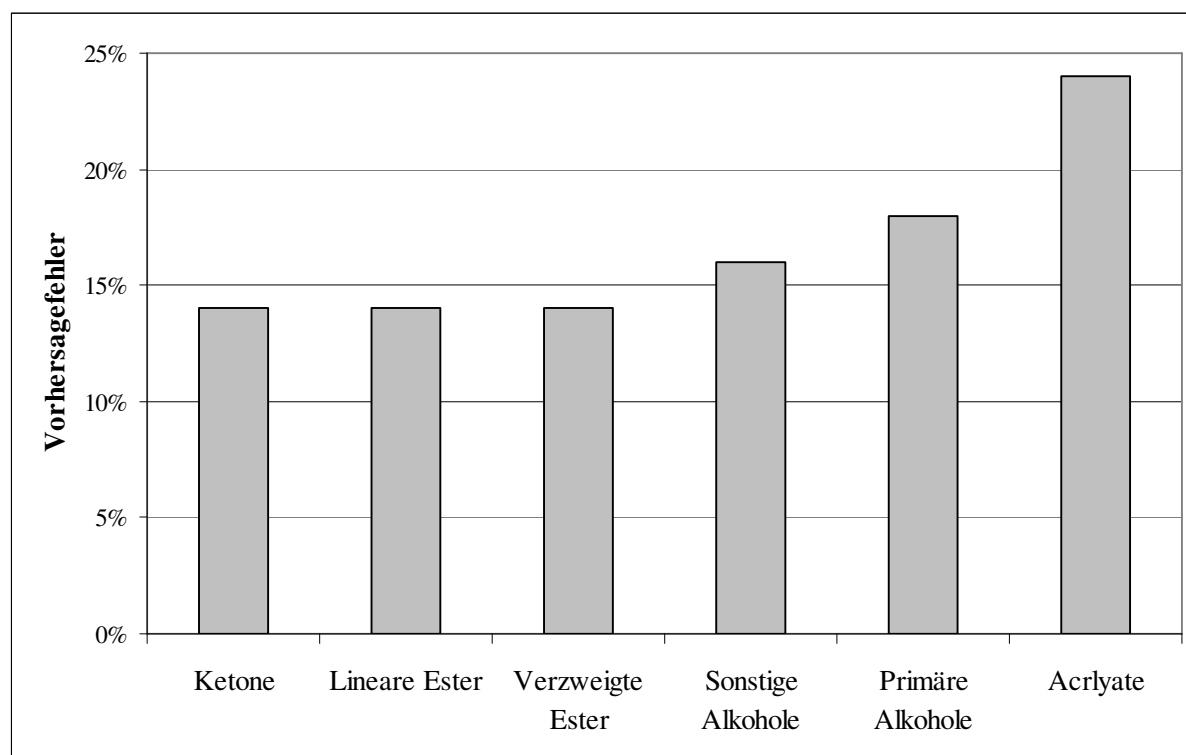


Abb. 5.4: Verteilung der Vorhersagefehler für die Lösungsmittelgruppen.

In den *primären Alkoholen* wurden die Fehler für die linearen Alkohole von Methanol bis 1-Hexanol zusammengefasst. Hier ergeben sich mit einem Wert von 18% höhere Fehler als bei allen anderen Alkoholen (sekundäre, verzweigte und mehrwertige), die einen Fehler von 16% aufweisen. Die Ursache hierfür liegt in den Isothermen für Methanol, die einen mittleren Fehler von 21% haben, während bei den anderen Stoffen der Fehler bei ca. 16% liegt. Bei den

Acrylaten führt vor allem die Isotherme von Methmethacrylat (Abweichung: 41%) zu den Wert von 24%.

5.3 Gegenüberstellung der beiden Modelle

Um die Leistungsfähigkeit der beiden Modelle besser beurteilen zu können, wird das Vorhersageverhalten der Modelle gegenüberstellend betrachtet. Nachfolgend werden zwei Beispiele hierzu gezeigt, die repräsentativ für gesamten Datenbestand sind und die Ergebnisse der Modelle in komprimierter Form zusammenfassen.

In Abb. 5.5 sind die Messpunkte von 4-Methoxyphenol in den Alkoholen Methanol (blau), 1-Propanol (grün) und 1-Pentanol (rot) abgebildet. Die Messpunkte werden jeweils mit Modell 1 (gestrichelte Linie) und mit Modell 2 (durchgezogene Linie) approximiert. Man erkennt, dass alle drei Isothermen durch Modell 1 genauer als durch Modell 2 beschrieben werden können. Bei Modell 1 beträgt der Fehler im Mittel 5,7% und liegt damit bei ca. 75% aller Messpunkte innerhalb des Messfehlers. Bei Modell 2 ergibt sich in Methanol mit 42% ein relativer hoher Fehler der bei den beiden längerkettigen Alkoholen mit 26% erheblich niedriger ist. Besonders im niedrigen Konzentrationsbereich werden die Beladungen durch Modell 2 überschätzt.

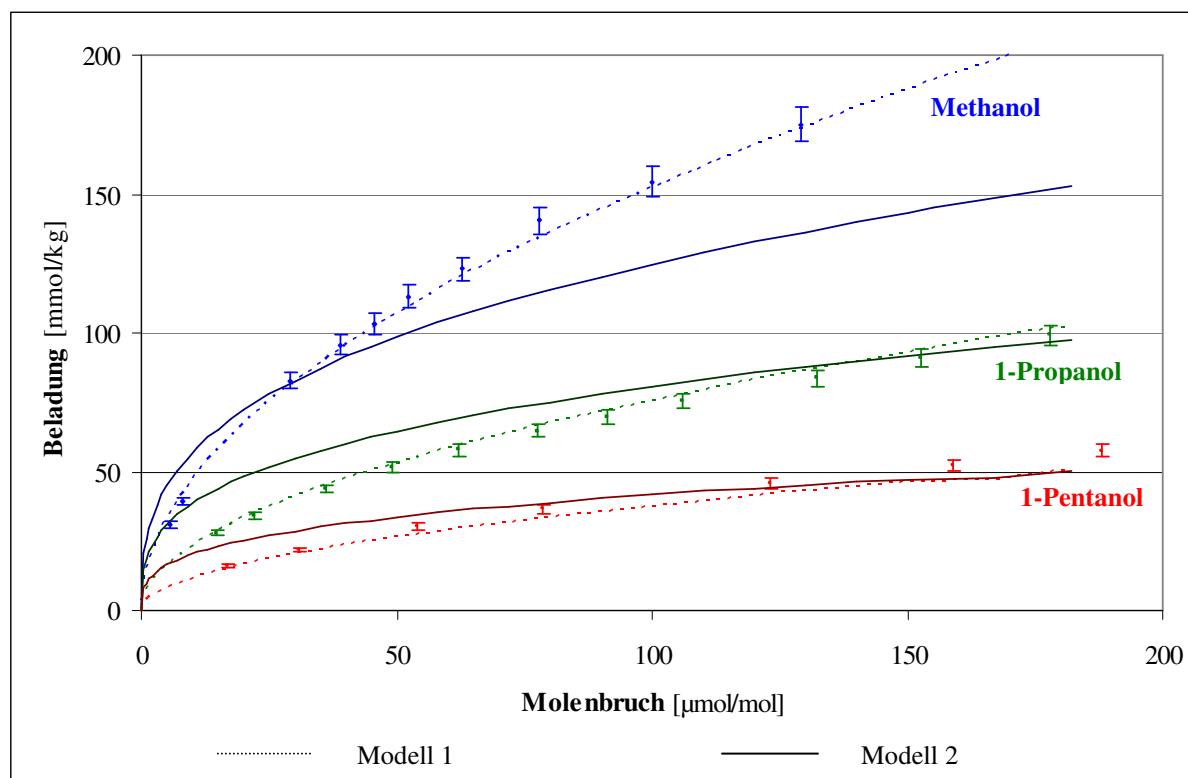


Abb. 5.5: Approximation der Messpunkte in primären Alkoholen. Gemessen wurde die Gleichgewichtskonzentrationen von MeHQ in Methanol (blau), 1-Propanol (grün) und 1-Pentanol (rot). Die Approximation erfolgte mit Modell 1 (gestrichelte Linien) und mit Modell 2 (durchgezogene Linien).

In Abb. 5.6 wird ein weiterer Vergleich der beiden Modelle vorgenommen. Gegenübergestellt wird die Adsorption von 4-Ethoxyphenol in 2-Butanol (blau), Essigsäureethylester (grün) und in 2-Hexanon (rot). Wiederum erfolgt die Anpassung der Messwerte mit beiden Modellen. Bei dem linearen Keton 2-Hexanon gelingt die Anpassung mit beiden Modellen etwa gleichgut. Bei Modell 1 beträgt der Fehler ca. 6%. Bei Modell 2 liegt er bei 8%. Bei den anderen beiden Lösungsmitteln kehrt sich das Bild um. Mit Modell 2 beträgt die Genauigkeit in beiden Fällen ca. 11%. Modell 1 erzeugt bei dem Ester einen Fehler von 18% und bei dem sekundären Alkohol sogar einen Fehler von 27%.

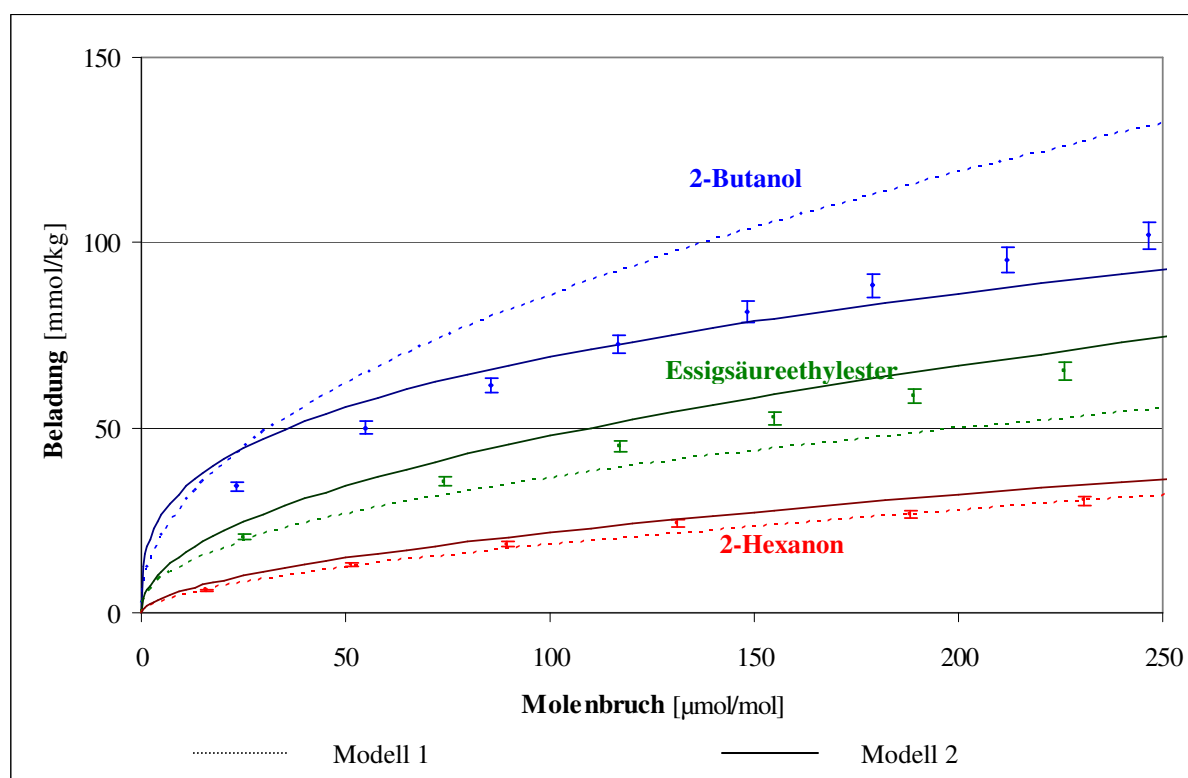


Abb. 5.6: Approximation der Messpunkte in organischen Lösungsmitteln. Gemessen wurde die Gleichgewichtskonzentrationen von 4-Ethoxyphenol in 2-Butanol (blau), Essigsäureethylether (grün) und 2-Hexanon (rot). Die Approximation erfolgte mit Modell 1 (gestrichelte Linien) und mit Modell 2 (durchgezogene Linien).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass beide Modelle ihre Stärken und Schwächen haben. Der Vorhersagefehler ist im Mittel aller Isothermen zwar bei Modell 1 mit 9% kleiner als bei Modell 2 mit 17%, allerdings gibt es auch Stoffsysteme, bei denen Modell 1 trotz der höheren Anzahl an Parametern keine genaueren Ergebnisse liefern kann. Eine besondere Stärke von Modell 1 ist die hohe Präzision bei der Beschreibung der Ergebnisse für die linearen, primären Alkohole. Die Stärken von Modell 2 sind seine breitere Basis an Stoffdaten (119 statt 82 Isothermen im Vergleich zu Modell 1) und die geringere Anzahl an empirischen Parametern (17 anstelle von 20).

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung der Arbeit

Aufgrund der stetig steigenden Nachfrage nach hochreinen Lösungsmitteln entwickelt sich die Adsorption aus der flüssigen Phase zu einem immer wichtiger werdenden thermischen Trennverfahren. Der Mangel an Stoffdaten und fehlende Vorhersagemodelle schränken die Anwendungsmöglichkeiten jedoch ein. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption von Phenolderivaten aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln mit Hilfe von Aktivkohlen untersucht. Von zentralem Interesse war die Beantwortung der Frage nach dem quantitativen Einfluss verschiedener Lösungsmittel und Adsorptive auf den Adsorptionsprozess. Das Ziel war die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Molekülstruktur und der Beladung des Adsorbens.

Zuerst wurde ein Messverfahren für Adsorptionsisothermen im Spurenbereich entwickelt und eine Datenbank für die Messdaten generiert. Die Experimente wurden im Batchverfahren durchgeführt. Die Konzentrationsanalytik erfolgte mit Hilfe einer HPLC-Anlage. Die Isothermen wurden bei 20°C im Gleichgewichtszustand vermessen. Durch kinetische Vorexperimente wurden die notwendigen Inkubationszeiten für die jeweiligen Aktivkohlen ermittelt.

Es konnten drei Haupteinflussfaktoren identifiziert werden, die den Gesamtprozess bestimmen. Hierbei handelt es sich um strukturelle Moleküleigenschaften von Lösungsmittel und Adsorptiv, nämlich die π -Elektronendichte, die Polarität und der Grad an sterischer Komplexität.

Die Bedeutung der π -Elektronendichte wird in vielfältiger Weise sichtbar. Bei Lösungsmitteln, die eine C-C- oder eine C-O-Doppelbindung oder eine Dreifachbindung haben, ist die Adsorptivbeladung geringer als bei strukturell ähnlichen Lösungsmittelmolekülen ohne Mehrfachbindung. Moleküle mit Mehrfachbindungen haben π -Elektronen und können deshalb intensiver mit der zum größten Teil aus sp^2 -hybridisierten C-Atomen bestehenden Aktivkohle interagieren. Bei aromatischen Adsorptiven zeigt sich, dass die Beladungen umso größer werden, je größer die π -Elektronendichte des aromatischen Systems ist. Diese wird maßgeblich von den Substituenten beeinflusst. Mehrfachsubstituierte Aromaten werden in der Regel besser als monosubstituierte Verbindungen adsorbiert. Insgesamt betrachtet hat dieser Faktor die größte Auswirkung, da kleine Änderungen der chemischen Struktur zu großen Änderungen bei den Beladungen führen. Die UV-Spektren der Adsorptive geben einen ersten Hinweis auf ihre Adsorptionseigenschaften.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Polarität des zu adsorbierenden Moleküls und die des Lösungsmittels. Es wurde ein Zusammenhang zwischen der aliphatischen Kettenlänge und dem Logarithmus der Isothermenkonstante K (Freundlich-Gleichung) gefunden. Diese Aussage gilt für die Lösungsmittelstoffklassen der Alkohole, der Ketone und der Ester ebenso wie für die Monophenolether. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Verbindung umso besser adsorbiert wird, je unpolarer sie ist.

Das dritte strukturelle Merkmal mit signifikantem Einfluss auf die Adsorption ist die sterische Komplexität der Verbindung. Bei den Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, dass cyclische Lösungsmittel zu einer höheren Adsorption der eingesetzten Phenolderivate führen als lineare Lösungsmittel. Analoge Beobachtungen können bei verzweigten Alkoholen und Estern gemacht werden. Dies wurde mit Hilfe der C4- und C5-Alkohole und mit Buttersäurederivaten belegt. Bei den Adsorptiven üben die stark verzweigten und räumlich sehr anspruchsvollen *tert*-Butylsubstituenten einen inhibierenden Effekt auf die Adsorption aus.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Einflüsse der π -Elektronendichte und der sterischen Komplexität der Moleküle eine stärkere Auswirkung auf das Adsorptionsergebnis haben als die Polarität der Moleküle.

Es wurde an drei verschiedenen Aktivkohlen gezeigt, dass die beobachteten Phänomene in nahezu allen Fällen sowie in derselben Art und Weise auftreten. Abweichungen wurden lediglich bei der Adsorption von polycyclischen Verbindungen beobachtet. Eine systematische Variation der Materialien konnte nicht vorgenommen werden, da die zusätzliche Suche nach Zusammenhängen zwischen ihren Eigenschaften und ihrem Einfluss auf den Adsorptionsprozess den Rahmen dieser Untersuchung gesprengt hätte.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden zwei einfach zu handhabende mathematische Modelle entwickelt, die beide geeignet sind, die Ergebnisse der Adsorption korrekt zu beschreiben und die Beladungen für ähnliche Stoffsysteme vorherzusagen. Hierbei handelt es sich um Inkrementenmodelle, welche die jeweiligen Beiträge der beteiligten Strukturgruppen der Moleküle zu einem Gesamtergebnis aufsummieren. Diese Modelle sind typische Ingenieurmodelle, die sich durch eine einfache Anwendbarkeit auszeichnen.

Das umfangreichste Modell beinhaltet 1278 Messpunkte von 119 Isothermen. Es liefert die Freundlich-Parameter K und n auf der Basis von 17 empirischen Parametern. Die Koeffizienten dieser Parameter könnten anhand der Strukturformeln der Adsorptiv- und Lösungsmittelmoleküle ermittelt werden. Der mittlere Fehler beträgt 16%.

Auf die Entwicklung und Anpassung der Messpunkte an ein komplexes Gruppenbeitragsmodell wurde bewusst verzichtet, da hierzu eine detailliertere Charakterisierung der eingesetzten Adsorbentien sowie erheblich umfangreichere Messdaten notwendig gewesen wären.

6.2 Kritische Betrachtung der eigenen Arbeit

Aufgrund der nur begrenzt zur Verfügung stehenden Zeit, der gegebenen apparativen Ausstattung und des vorhandenen Budgets können im Rahmen einer wissenschaftlichen Arbeit nicht immer alle Fragen beantwortet werden. Bei dieser Arbeit bedürfen vor allem die folgenden Punkte einer kritischen Betrachtung:

- Der Messbereich wurde von ca. 10^{-6} bis 10^{-3} mol Adsorptiv/mol Lösungsmoleküle gewählt, da der Spurenbereich im Fokus stand. Über den Isothermenverlauf außerhalb dieses Bereichs kann daher keine verlässliche Aussage getroffen werden.
- Die Auswahl der Aktivkohlen war in vielerlei Hinsicht ein Kompromiss, da es bei der großen Vielzahl an kommerziell erhältlichen Produkten schwierig ist, eine repräsentative Auswahl an Adsorbentien festzulegen. Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, ob die gefundenen Ergebnisse auch bei anderen Aktivkohlen verifiziert werden können.

6.3 Ausblick

Die durch diese Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sowie die offen gebliebenen Fragen bieten Anknüpfungspunkte für weitere Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet.

- Die unzureichenden Charakterisierungsmöglichkeiten der verwendeten Aktivkohlen sind ein limitierender Faktor. Um in Zukunft die Adsorptionseigenschaften eines Adsorbens anhand seiner Eigenschaften vorhersagen zu können, ist es notwendig, eine große Zahl an Adsorbentien hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu untersuchen und gleichzeitig Flüssigphasenadsorptionsexperimente in geeignetem Umfang durchzuführen. Da es keine Charakterisierungsmethode gibt, die in der Lage ist, eine Aktivkohle vollständig und umfassend zu beschreiben, kann nur die geschickte Kombination mehrerer Methoden zielführend sein. Eine umfassende statistische Untersuchung der Zusammenhänge wäre dann im Anschluss durchzuführen. Des Weiteren erscheint die Entwicklung neuer Charakterisierungsmethoden als erstrebenswert. So sollte versucht werden, bewährte Nachweisreaktionen wie die Fehling-, die Tollens- oder die Ninhydrinreaktion auf Aktivkohlen anzuwenden.
- Bei den eingesetzten Lösungsmitteln wurde eine große Bandbreite an gängigen organischen Verbindungen untersucht. Ergänzende Untersuchungen mit Ethern, Carbonsäuren und Alde-

hyden sind empfehlenswert, da sich so die Lücken an Stoffdaten weiter schließen ließen. Bei den möglichen Adsorptiven besteht ein noch weitaus größerer Handlungsbedarf, da hier nur eine sehr kleine Auswahl an Verbindungen untersucht werden konnte. Zum einen sollten weitere Substituenten wie Halogenatome, Nitrogruppen und Aminogruppen untersucht werden, da derartige Verbindungen im Bereich der Umweltchemie relevant sind. Zum anderen sollten diverse heteroaromatische Verbindungen wie z.B. Benzodiazepine, Purine und Pyrimidinderivate auf ihr Adsorptionsverhalten hin analysiert werden, da diese Stoffgruppen für pharmazeutische Fragestellungen und Anwendungen von Interesse sein könnten.

- Im Rahmen dieser Arbeit wurden lediglich modellhafte Lösungen, die aus einem Adsorptiv und einem Lösungsmittel bestehen, untersucht. Für praktische Anwendungen sind jedoch Mehrkomponentensysteme die Regel. Durch weiterführende Arbeiten wäre zu klären, wie es auf Basis der Reinstoffisothermen möglich ist, das Adsorptionsverhalten von Mehrstoffsystemen zu beschreiben. Außerdem sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Vermessung eines geeigneten Mehrkomponentenmodellsystems das Adsorptionsverhalten einer Aktivkohle zu beschreiben vermag.
- Die hier durchgeführte Modellierung ist in der Lage, das Adsorptionsverhalten einer begrenzten Auswahl an Lösungsmitteln und Adsorptiven zu beschreiben. Diese Vorgehensweise ist allerdings rein empirisch. Im nächsten Schritt sollte zum einen das Modell hinsichtlich seiner Stoffgruppen erweitert werden. Zum anderen sollte eine methodische Erweiterung vorgenommen werden, die die Integration der Aktivkohlen und ihrer charakteristischen Eigenschaften erlaubt.

Literaturverzeichnis

- [1] *When circuits are printed, labels can talk. New nanomaterials enable low cost flexible electronics*, V. Arning, M. Leenen, J. Steiger, R. Anselmann, *Vakuum in Forschung und Praxis* **2009**, 21(2), A18-A23.
- [2] *Printable electronics: flexibility for the future*. M. Leenen, V. Arning, H. Thiem, J. Steiger, R. Anselmann, *Phys. Stat. Sol. A: Applications and Materials Science* **2009**, 206(4), 588-597.
- [3] *Ultra purification of organic solvents*, R. Ray, D. Newbold, D. Friesen, S. McCray, L. Ray, Bend Research Inc., USA, *US-Patent* 5843209, **2000**.
- [4] *Production of polymer/food grade solvents from paraffin rich low value streams employing hydro processing*, U. Manna, R. Verma, A. Bhatnagar, K. Akhilesh, A. Soni, S. Chopra, Indian Oil Corporation Limited, India, *US-Patent* 224395, **2005**.
- [5] *Characterization of Porous Solids III*, E. Robens, Elsevier, Amsterdam **1994**.
- [6] *From manure heaps to monolayers. Earliest development of solute-solid adsorption studies*, S. Forrester and G. Giles, *Chemistry & Industry* **1971**, (46), 1314-1321.
- [7] *Adsorption by powders & porous solids*, F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, Academic Press, Marseille **1999**.
- [8] *From manure heaps to monolayers. One hundred years of solute-solvent adsorption isotherm studies*, S. Forrester and G. Giles, *Chem. & Ind.* **1972**, (8), 318-325.
- [9] *Über die Adsorption in Lösungen*, H. Freundlich, *Z. Phys. Chem.* **1907**, 57, 385-470.
- [10] *Structure of Gelatinous Silicic Acid. Theory of Dehydration*, R. Zsigmondy, *Z. Anorg. Chem.* **1911**, 71, 356-377.
- [11] *Adsorption from the point of view of the third law of thermodynamics*, M. Polanyi, *Verb. Deutsch Phys. Ges.* **1914**, 16, 1012-1016.
- [12] *Constitution and fundamental properties of solids and liquids. I. Solids*, I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, 38, 2221-2295.
- [13] *Constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids*, I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848-1906.
- [14] *The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum*, I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361-1403.
- [15] *The adsorption of nitrogen by iron synthetic-ammonia catalysts*, P. Emmet and S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 35-41.
- [16] *The use of low-temperature van der Waal adsorption isotherms in detg. the surface area of iron synthetic ammonia catalysts*, P. Emmet and S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1553-1564.
- [17] *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309-319.
- [18] *Activated carbon adsorption*, R. Bansal and M. Goyal, Taylor & Francis Group, Boca Raton **2005**.
- [19] *Adsorbents: fundamentals and applications*, R. Yang, John Wiley & Sons, Hoboken **2003**.

- [20] *Adsorbents and wines. I. Selection of activated charcoals for treatment of wine*, V. Singleton and D. Draper, *American Journal of Enology and Viticulture* **1962**, 13, 114-125.
- [21] *Titrimetric determination of carboxylic acid in beer*. G. Nawak, *Brauwelt* **1956**, B96, 865-867.
- [22] *Decolorization of refinery liquors: A technical and economic comparison between the different systems using activated carbon or resins*, F. Gula and D. Paillat, *International Sugar Journal* **2005**, 107, 235-240.
- [23] *Thermodynamic limitations for pigment adsorption during the bleaching of triglyceride oils*, D. Chapman and E. Pfannkoch, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1992**, 69(10), 1009-1014.
- [24] *Optimization of degumming with attapulgite and acid-activated clays in refining palm oil*, S. Lin and C. Yoo, *Journal of Oil Palm Research* **2007**, 19, 373-380.
- [25] *Adsorption of phenol from nonpolar solvents by activated alumina*, M. Keith, J. Deuchar, A. Douglas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1974**, 70, 417-422.
- [26] *Mathematical modelling of styrene drying by adsorption onto activated alumina*, M. River, R. Ibáñez, M. Ortiz, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 2589-2592.
- [27] *Adsorptive process for removing peroxide impurities from acrylonitrile with activated alumina*, C. Scott, D. Hagen, Sterling Chemicals Inc., USA, *US-Patent 673913*, **1996**.
- [28] *Industrielle Organische Chemie*, K. Weissmerl und H.-J. Arpe, Willey-VCH, Weinheim **1998**.
- [29] *Removal of trace metals from waste water by treatment with lime and discarded automotive tires*, A. Netzer, P. Wilkinson, S. Wilkinson, *Water Res.* **1974**, 8(10), 2589-2592.
- [30] *Adsorption of the ions of zinc, cadmium, copper, and lead on oxidized anthracite*, N. Petrov, T. Budinova and I. Khavesov, *Carbon* **1992**, 30, 135-139.
- [31] *Removal of cadmium(II) by activated carbon adsorption*, C. Huang and F. Ostovic, *J. Environment Eng.* **1978**, 104, 863-878.
- [32] *Removal of toxic metals from electroplating industries (effect of pH on removal by adsorption)*, D. Tewari, K. Promod, A. Mishra, R. Singh, R. Srivastav, *Indian J. Environ. Health* **1989**, 31(2), 120-124.
- [33] *Removal of mercury from drinking water using activated carbon*, L. Thiem, D. Badorek, J. O'Conner, *J. Am. Water Works Assoc.* **1976**, 68(8), 447-451.
- [34] *Formation of haloforms during chlorination of natural waters*, J. Rook, *Water Treatment and Examination* **1974**, 23, 234-243.
- [35] *Adsorption of cationic pesticides (diquat and paraquat) from aqueous solution by activated carbon*, S. Parkash, *Carbon* **1974**, 12(5), 483-491.
- [36] *Adsorption of organic materials from aqueous solutions on synthetic adsorption resin*, K. Radeke, R. Jung, A. Seidel, R. Marutovskii, *Tech. Chem.* **1990**, 42(8), 335-338.
- [37] *Dortmund Data Bank – Basis for the development of prediction methods*, J. Gmehling, *CODATA Bulletin* **1985**.

- [38] *Vapor-liquid equilibrium data collection, 19 parts*, J. Gmehling, U. Onken, W. Arlt, P. Grenzhausen, B. Kolbe, U. Weidrich, DECHEMA Chem. Ser., Frankfurt/Main, starting **1977**.
- [39] *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*, W. Rudzinski, D. Everett, Academic Press, New York **1992**.
- [40] *The adsorption drying of gases and liquids*, D. Basmadjian, *Advances in Drying* **1984**, 3, 307-357.
- [41] *Principles of adsorption and adsorption process*, D. M. Ruthven, Wiley, New York, **1984**.
- [42] *Adsorptive drying of organic liquids*, S. Joshi, Ph.D Thesis, University of Texas, **1987**.
- [43] *Adsorption equilibrium data handbook*, D. Valenzuela, A. Myers, Prentice-Hall International Editions, Englewood Cliffs, **1989**.
- [44] *Trichloroethylene Adsorption by Fibrous and Granular Activated Carbons: Aqueous Phase, Gas Phase, and Water Vapor Adsorption Studies*, T. Karanfil and S. Dastgheib, *Environ Sci. Technol.* **2004**, 38, 5834-5841.
- [45] *Adsorption Equilibrium Data for Substituted Phenols on Activated Carbon*, I. Shirgaonkar, H. Joglekar, V. Mundale, and J. Joshi, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, 37, 175-179.
- [46] *Quantitative Structure - Property Relationship (QSPR) for the Adsorption of Organic Compounds onto Activated Carbon Cloth: Comparison between Multiple Linear Regression and Neural Network*, C. Brasquet, B. Bourges, and P. Le Cloirec, *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 4226-4231.
- [47] *Revisiting the Determination of Langmuir Parameters - Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon*, B. Boulinguez, P. Le Cloirec, and D. Wolbert, *Langmuir* **2008**, 24, 6420-6424.
- [48] *Selective Adsorption of Methoxyphenol Positional Isomers*, A. Glemza, J. Koehler, B. Brune, and G. Payne, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3685-3690.
- [49] *Adsorption of substituted Phenols by soil*, S. Boyd, *Soil Science* **1982**, 134, 337-343.
- [50] *Mechanism of Irreversible Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbons*, T. Grant and C. King, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 264-271.
- [51] *Molecular Connectivity in Structure-Activity Analysis*, L. Kier, L. Hall, John Wiley and Sons, Letchworth **1986**.
- [52] *On Characterization of Molecular Branching*, M. Ranic, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6609-6615.
- [53] *Adsorption from aqueous phase by activated carbon: A simplified application of the solvophobic theory*, N. Nirmalakhandan, R. Speece, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 575-580.
- [54] *Prediction of adsorbability of organic compounds from aqueous solution on activated carbon by means of the linear free-energy relationship*, I. Abe, K. Hayashi, M. Kitagawa, T. Hirashima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1002-1005.
- [55] *Prediction of Adsorption Equilibria from Physical Properties of the Pure Components*, G. Schürer and W. Peukert, *Adsorption* **2005**, 11, 43-47.

- [56] *Adsorption aus wässrigen Lösungen: Vergleich theoretischer Ansätze zur Vorhersage der Henry-Koeffizienten*, C. Mehler, W. Peukert, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 822-826.
- [57] *Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena*, A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2224-2235.
- [58] *COMOS-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids*, F. Eckert, A. Klamt, *Fluid Phase Equilibria* **2000**, 17, 43-72.
- [59] *Application of a group contribution method for predicting adsorbability on activated carbon*, S. Chitra, R. Govind, *AIChE J.* **1986**, 32, 167-169.
- [60] *Correlation and Prediction of Adsorption from Liquid Mixtures on Solids by Use of G^E -Models*, C. Berti, P. Ulbig, S. Schulz, *Adsorption* **2000**, 6, 79-91.
- [61] *Correlation and Prediction of Liquid-Phase Adsorption on Zeolithes Using Group Contributions Based on Adsorbate-Solid Solution Theory*, C. Berti, P. Ulbig, A. Burdorf, J. Seippel, and S. Schulz, *Langmuir* **1999**, 15, 6035-6042.
- [62] *Messung und Modellierung der Adsorption von Phenolen an Polymeren für die Wasserreinigung*, K. Wagner, Dissertation, Universität Dortmund **2000**.
- [63] *Surface oxides of carbon*, H. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok, *Angewandte Chemie* **1964**, 76(17), 742-751.
- [64] *Functional groups on the surface of solids*, H. Boehm, *Angewandte Chemie, Int. Ed.* **1966**, 5(6), 533-544.
- [65] *Prediction of multicomponent liquid adsorption using excess quantities I. Statistical thermodynamic derivation of the basic equation of excess formalism*, G. Kalies, P. Bräuer, U. Messow, *J. Coll. Interface Sci.* **2004**, 275(1), 90-96.
- [66] *Adsorptionstechnik*, D. Bathen, M. Breitbach, Springer-Verlag, Berlin **2001**.
- [67] *DIN 66134: Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption - Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*, Deutsches Institut für Normung, Beuth Verlag 1998.
- [68] *Specific Surface Area Determination by Liquid Adsorption*, G. Schay, L. Nagy, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus* **1966**, 50, 207-223.
- [69] *Adsorption aus der Gasphase*, W. Kast, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1988**.
- [70] *On the structure of catalyst surface*, R. Sips, *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 490-495.
- [71] *Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation*, A. Terzk, J. Chatlas, P. Gauden, G. Rychlicki and P. Kowalczyk, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 266, 473-476.
- [72] *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, D. Do, Imperial College Press, London **1998**.
- [73] *Uniform interpretation of gas/solid adsorption*, J. Toth, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1995**, 55, 1-239.
- [74] *Adsorption. Theory, Modelling, and Analysis*, J. Toth, Marcel Dekker, New York **2002**.

- [75] *State Equations of the Solid-Gas Interface Layers*, J. Toth, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae Tomus* **1971**, 69, 311-328.
- [76] *Organische Chemie*, 3. Auflage, K. Vollhardt, N. Schore, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2000**.
- [77] *Organische Chemie – Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur*, 4. Auflage, E. Breitmaier, G. Jung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2001**.
- [78] *The theory of unsaturated and aromatic compounds*, E. Hückel, *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* **1937**, 43, 752-788.
- [79] *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, E. Riedel, Walter de Gruyter, Berlin **2007**.
- [80] *Polare Molekeln*, P. Debye, S. Hirzel Verlag, Leipzig **1929**.
- [81] *Quantenchemie der Moleküle*, 2. Auflage, J. Reinhold, Teubner Verlag, Leipzig **2004**.
- [82] *Crystallite growth in graphitizing and nongraphitizing carbons*, R. Fraklin, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **1951**, 209, 196-218.
- [83] *Gas Separation by Adsorption Processes*, R. Yang, Imperial College Press, Boston **1999**.
- [84] *Beiträge zur Charakterisierung von Adsorbentien*, M. Helmich, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, **2010**.
- [85] *Studies on Pore Systems in Catalysts. V. The t Method*, B. Lippens, J. de Boer, *J. Catalysis* **1965**, 4, 319-327.
- [86] *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, E. Barrett, L. Joyner, P. Halendo, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373-381.
- [87] *Free-energy density functional for hard spheres*, P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **1985**, 31(4), 2672-2679.
- [88] *Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. Nonlocal versus local density functionals.*, P. Tarazona, U. Marini Bettolo, R. Evans, *Mol. Phys.* **1987**, 60, 573-595.
- [89] *Weighted-density-functional theory of nonuniform fluid mixtures: application to the structure of binary hard-sphere mixtures near a hard wall*, A. Denton, N. Ashcroft, *Phys. Rev. A* **1991**, 44, 8242-8248.
- [90] *Aussagekraft der Quecksilber-Porosimetrie bei der Charakterisierung poröser Stoffe*, H. Jüntgen, M. Schwuger, *Chem. Ing. Tech.* **1966**, 38(12), 1271-1278.
- [91] *Catalytic effect of active carbons and their porous structure*, D. Strazhesko, A. Larina, S. Stavitskaya, *Adsorbtsiya i Adsorbenty* **1977**, 5, 11-14.
- [92] *Basic surface oxide on carbon*, H. Boehm, M. Voll, *Carbon* **1970**, 8, 227-240.
- [93] *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*, S. Biniak, J. Szymanski, J. Siedlewski, A. Sviatkowski, *Carbon* **1997**, 35, 1799-1810.
- [94] *Spectral characterization of activated carbon*, R. Friedel, L. Hofer, *J. Phy. Chem.* **1970**, 74, 2921-2922.
- [95] *Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment*, Y. Otake, R. Jenkins, *Carbon* **1993**, 31, 109-121.

- [96] *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*, W. Gottwald, K. H. Heinrich, WILEY-VCH Verlags GmbH, Weinheim **1998**.
- [97] *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 7. Auflage, M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2005**.
- [98] *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*, A. Fredenslund, R. Jones and J. Prausnitz, *AIChE J.* **1975**, 21, 1086-1099.
- [99] *Gruppenbeitragsmodelle UNIVAP & EBGCM*, P. Ulbig, Dissertation, Universität Dortmund **1999**.
- [100] *Entwicklung einer Gruppenbeitragsmethode für die Adsorption aus flüssiger Phase*, P. Ulbig, Habilitationsschrift, Universität Dortmund **1999**.
- [101] *Quantisierung als Eigenwertproblem*, E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **1926**, 79, 361-376.
- [102] *Inhomogeneous Electron Gas*, P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864-871.
- [103] *Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas*, W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 137, A1697-A1705.
- [104] *Powdered Activated Carbon AWWA B 600-78*, American Water Works Association **1978**.
- [105] *Testmethoden für Aktivkohlen*, Conseil Européen de l'Industrie Chimique, Brüssel **1986**.
- [106] Produktdatenblatt für die Aktivkohle PAK A 1420, CarboTech GmbH, Essen **2008**.
- [107] Produktdatenblatt für die Aktivkohle CGF 1-3/100, CarboTech GmbH, Essen **2008**.
- [108] Produktdatenblatt für die Aktivkohle C 40/4 AR, CarboTech GmbH, Essen **2008**.
- [109] BELSORP-max, Instruction Manual, BEL JAPAN, Inc., Osaka **2006**.
- [110] *Critical appraisal of the use of nitrogen adsorption for the characterization of porous carbons*, P. L. Llewellyn, F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2000**, 128, 421-427.
- [111] *Adsorption by Powders and Porous Solids*, F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, Academic Press, London **1999**.
- [112] BEL Master™ and BEL Sim™ - User's Manual, BEL JAPAN, Inc., Osaka **2007**.
- [113] *Estimation of Langmuir Constants using Linear and Nonlinear Least Squares Regression Analyses*, C. Schulthess, D. Dey, *Langmuir* **1996**, 60, 433-442.
- [114] *Revisiting the Determination of Langmuir Parameters - Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon*, B. Boulinguez, P. Le Cloirec, D. Wolbert, *Langmuir* **2008**, 24, 6420-6424.
- [115] *Estimating Michaelis-Menten or Langmuir isotherm constants by weighted nonlinear least squares*, P. Persoff, J. Thomas, *Soli Sci. Soc. Am. J.* **1988**, 52, 886-889.
- [116] *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler, Band 3*, 4. Auflage, L. Papula, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig **2001**.
- [117] ChemBio3D Ultra, Version 12.0, Cambridge Soft, Cambridge, USA **2009**.

- [118] *Adsorbents-Funtaments and Applications*, R. Yang, John Wiley & Sons, New Jersey **2003**.
- [119] *Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon*, R. Coughlin and F. Ezra, *Env. Sci. Tech.* **1968**, 2, 291-297.
- [120] *Hydrocarbon separations with silver (I) systems*. In *Progress in Separation and Purification*, Vol. 4, H. Quinn, John Wiley & Sons, New York **1971**.
- [121] *Separation processes based on reversible chemical complexations*, In *Handbook of Separation Process Technologie*, C. King, John Wiley & Sons, New York **1987**.
- [122] *Olefin recovery and purification via silber complexation*, In *Separation and Purification Technology*, G. Keller, A. Marcinkowsky, S. Verma and K. Wiliamson, Marcel Dekker, New York **1988**.
- [123] Separation of unsaturates by complexing by complexing with nonaqueous solutions of cuprous salts, In *Separation and Purification Technology*, G. Blytas, Marcel Dekker, New York **1992**.
- [124] *Adsorptive removal of mono phenol ethers from primary and secondary alcohols with activated carbons*, T. Gräf, C. Pasel and D. Bathen, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, 81(12), 1921-1930.
- [125] *Adsorptive Entfernung von Monophenolethern aus Ketonen und Estern mit Aktivkohlen – Experimente und Modellierung*, T. Gräf, C. Pasel and D. Bathen, *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82(10), 1763-1769.
- [126] *Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons*, A. Neimark, Y. Lin, P. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon* **2009**, 47, 1617-1628.

Anhang

A Charakterisierung der Adsorbentien

Die aufgenommenen Adsorptions- und Desorptionsisothermen sind in Abb. A.1 dargestellt. Man erkennt, dass in allen Fällen Isothermen vom Typ I vorliegen [66]. Dies ist ein Indiz dafür, dass Mikroporen vorhanden sind. Eine weitere Gemeinsamkeit der drei Aktivkohlen ist das Auftreten von Hysterese bei der Desorption. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Adsorbentien auch mit einem Mesoporensystem ausgestattet sind. Bei der Aktivkohle C40/4 AR ist es jedoch nur schwach ausgeprägt, was sich auch in der langsamen Kinetik des Prozesses bei diesem Produkt widerspiegelt.

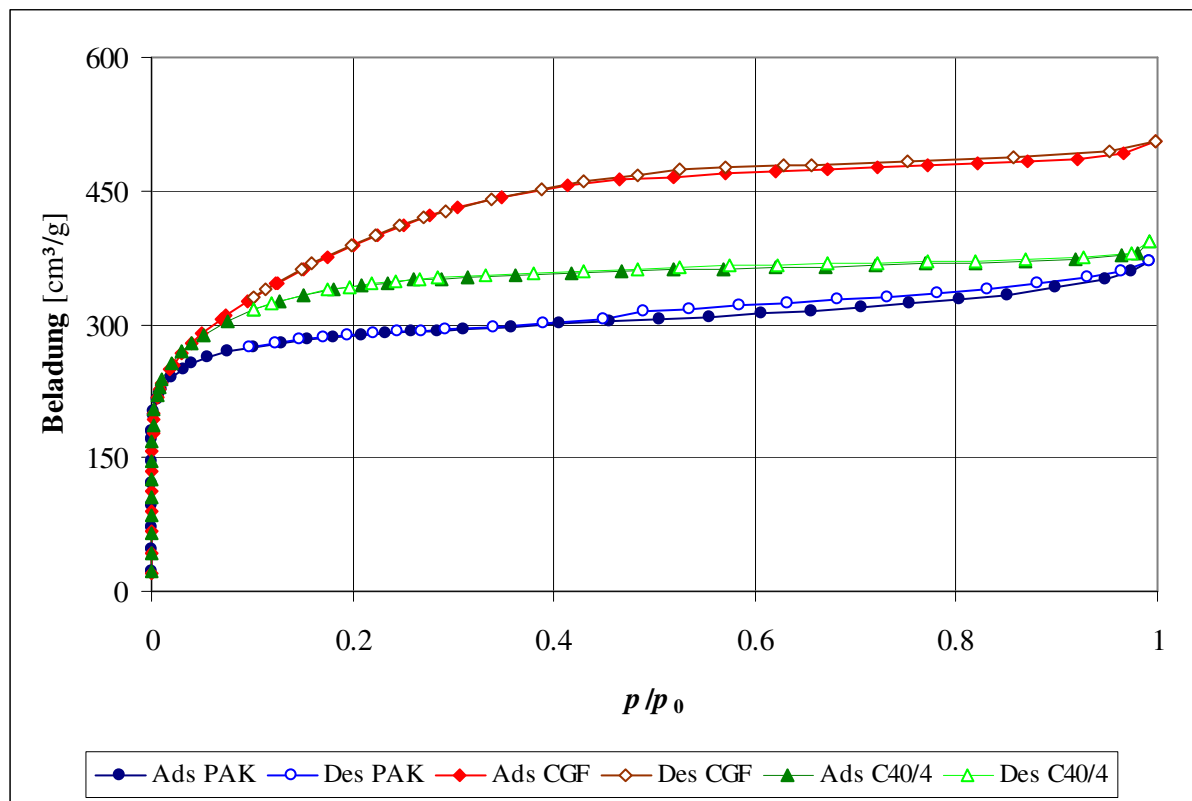


Abb. A.1: Adsorptions- und Desorptionsisothermen der verwendeten Adsorbentien mit N₂ bei 77K.

In Abb. A.2 werden die ermittelten Porenradienverteilungen gezeigt. Die Materialien unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Porengrößenverteilungen stark voneinander. Die Lücke zwischen 1,0 und 1,3nm ist vermutlich ein Simulationsfehler (siehe Kap. 2.) [126].

PAK A 1420 hat die meisten Mikroporen der untersuchten Aktivkohlen. Sie hat auch einen relativ hohen Anteil an Mesoporen.

Die Aktivkohle C40/4 AR besteht nahezu nur aus Mikroporen. Sie hat lediglich geringen Anteil an Mesoporen.

CGF 1-3/100 hat im Bereich von 0,7 bis 1,7nm geringfügig weniger Poren als C40/4. Ab diesem Punkt steigt der Anteil dann aber steil an und erreicht bei 2,5nm ein Maximum. Der Mesoporenanteil ist höher als bei C40/4 aber niedriger als PAK A 1420.

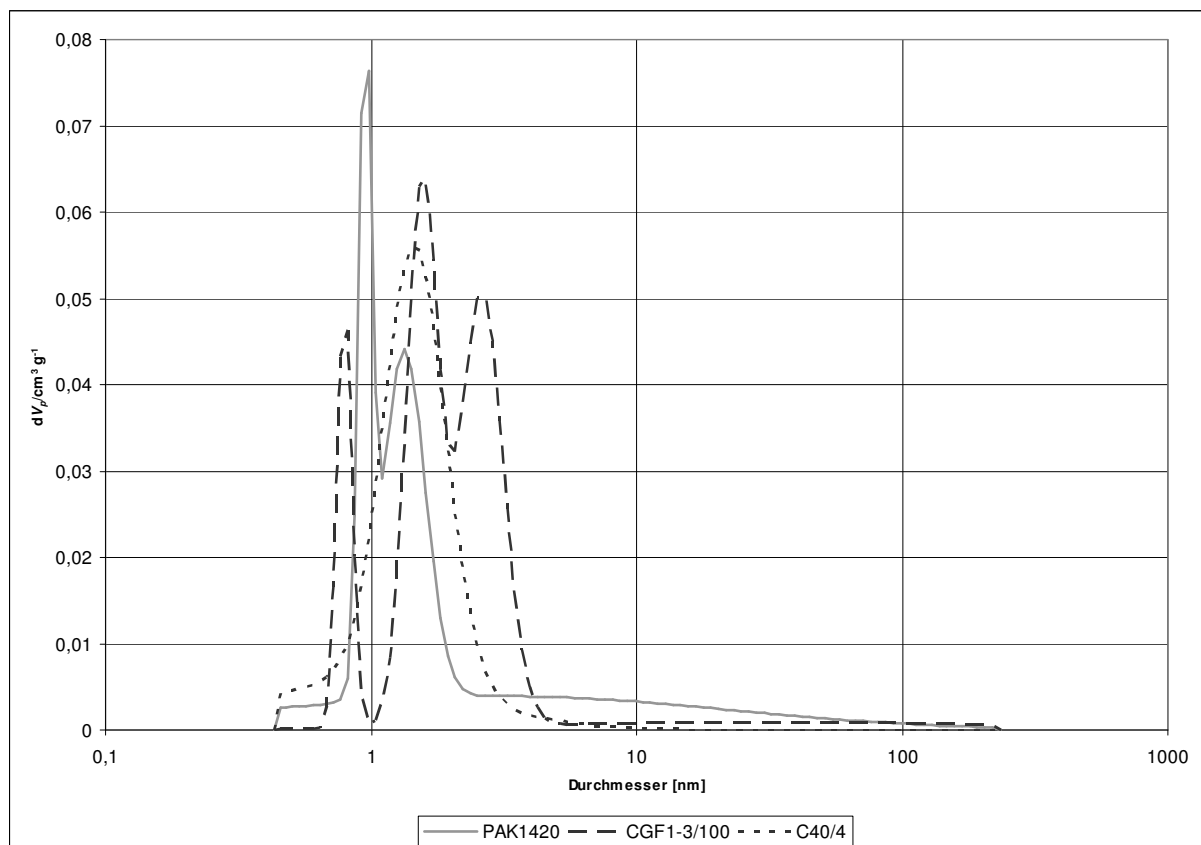


Abb. A.2: Porengrößenverteilung der verwendeten Aktivkohlen unter der Annahme von Schlitzporen. Aus Gründen einer besseren Übersichtlichkeit wurde für die Abbildung eine logarithmische Darstellung gewählt.

B Löslichkeitsmessungen

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. B.1) werden die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen wiedergegeben. Die Berechnung der Molenbrüche $x_{i,sat}$ erfolgte aus den gemessenen Sättigungskonzentrationen $c_{i,sat}$ mit Hilfe der Formeln (3.1) bis (3.4).

Tab. B.1: Sättigungskonzentrationen der Adsorptive in den Lösungsmitteln.

Stoffsystem		Maximale Löslichkeit	
Adsorptiv	Lösungsmittel	Messwert	Molenbruch
4-Methoxyphenol	Wasser	35 g/L	0,005 mol/mol
4-Methoxyphenol	Methanol	865 g/L	0,546 mol/mol
4-Methoxyphenol	Ethanol	786 g/L	0,536 mol/mol
4-Methoxyphenol	1-Propanol	695 g/L	0,528 mol/mol
4-Methoxyphenol	1-Butanol	639 g/L	0,516 mol/mol
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	579 g/L	0,507 mol/mol
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	541 g/L	0,498 mol/mol
4-Methoxyphenol	2-Propanol	725 g/L	0,544 mol/mol
4-Methoxyphenol	2-Butanol	673 g/L	0,544 mol/mol
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	613 g/L	0,533 mol/mol
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	558 g/L	0,524 mol/mol
4-Methoxyphenol	2-Propen-1-ol	741 g/L	0,550 mol/mol
4-Methoxyphenol	Aceton	799 g/L	0,485 mol/mol
4-Methoxyphenol	Butanon	728 g/L	0,570 mol/mol
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	651 g/L	0,550 mol/mol
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	729 g/L	0,563 mol/mol
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	680 g/L	0,564 mol/mol
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	614 g/L	0,546 mol/mol
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	568 g/L	0,540 mol/mol
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	564 g/L	0,544 mol/mol
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	612 g/L	0,532 mol/mol
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	563 g/L	0,530 mol/mol
4-Methoxyphenol	Acetonitril	795 g/L	0,529 mol/mol
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	2 g/L	0,002 mol/mol
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	88 g/L	0,044 mol/mol
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	890 g/L	0,767 mol/mol
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Essigsäureethylester	469 g/L	0,366 mol/mol
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	256 g/L	0,222 mol/mol
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	Essigsäureethylester	581 g/L	0,410 mol/mol

C Adsorptionskinetik

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Experimente zur Adsorptionskinetik für die drei verwendeten Aktivkohlen aufgeführt (siehe Abb. C.1 bis Abb. C.3 und Tab. C.1 und Tab. C.3). In allen Fällen wurde 4-Methoxyphenol als Adsorptiv und Ethylacetat als Lösungsmittel verwendet. Sämtliche Experimente wurden bei 20°C durchgeführt.

Tab. C.1: Kinetische Messdaten für die Aktivkohle PAK A 1420.

Zeitpunkt t_i	Freundlich-Parameter K	Freundlich-Parameter n
5 min	4,94 mmol/kg	0,55
0,5 h	7,41 mmol/kg	0,50
1,0 h	7,46 mmol/kg	0,50
2,0 h	7,35 mmol/kg	0,51
6,0 h	7,38 mmol/kg	0,51

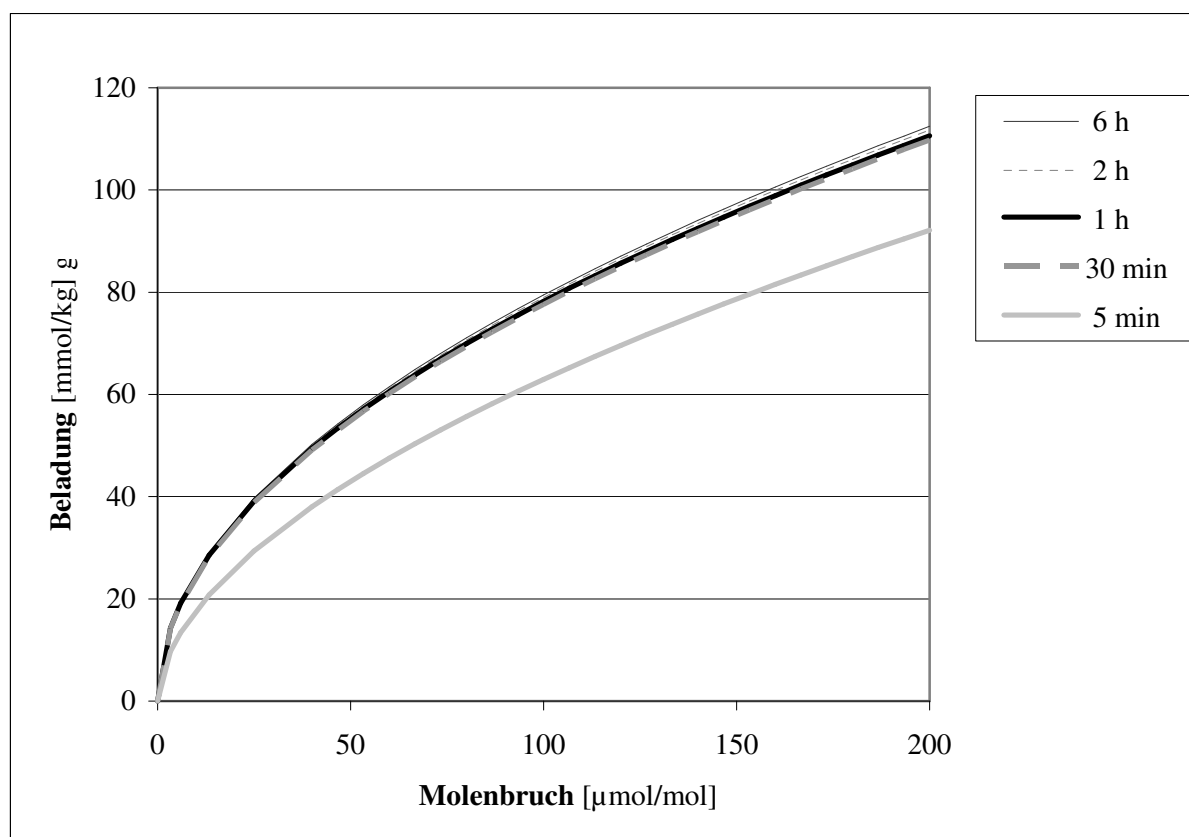
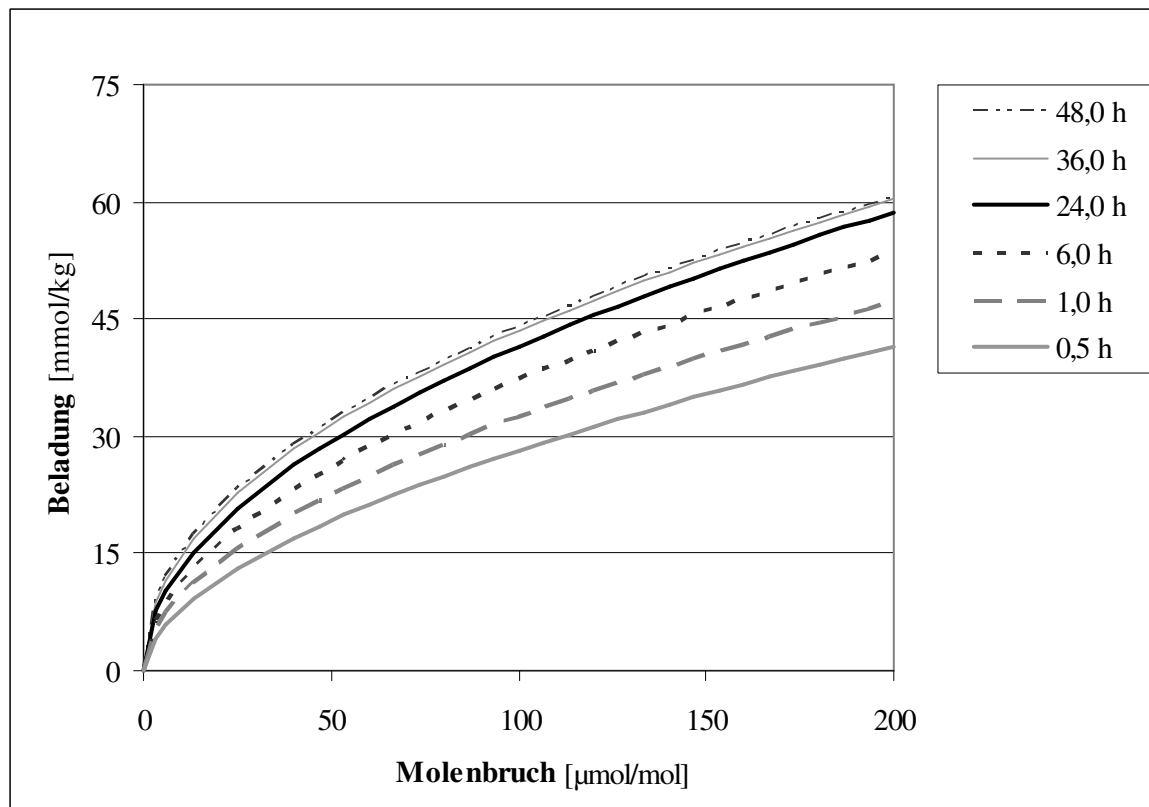


Abb. C.1: Kinetikisothermen für die Aktivkohle PAK A 1420.

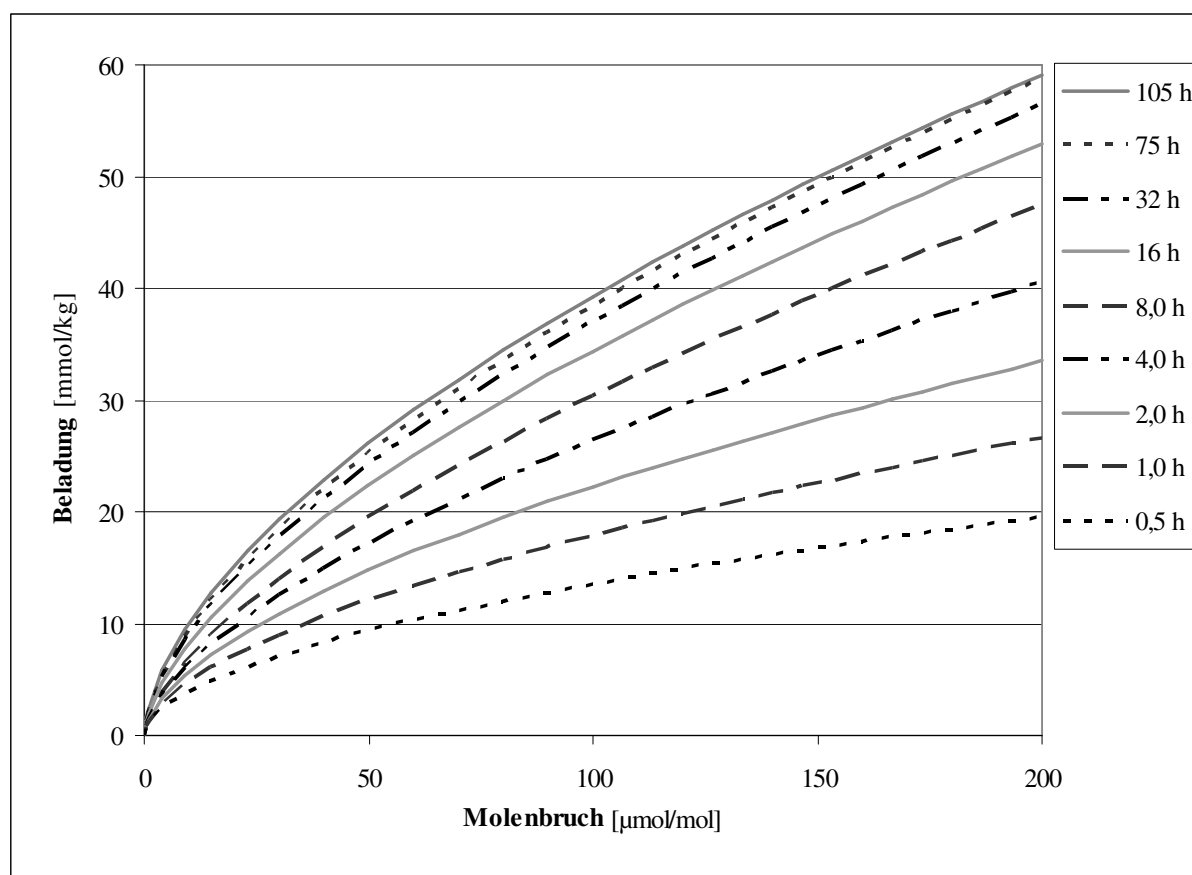
Tab. C.2: Kinetische Messdaten für die Aktivkohle CGF 1-3/100.

Zeitpunkt t_i	Freundlich-Parameter K	Freundlich-Parameter n
0,5 h	2,14 mmol/kg	0,56
1,0 h	2,83 mmol/kg	0,53
6,0 h	3,42 mmol/kg	0,52
24,0 h	4,15 mmol/kg	0,56
36,0 h	5,01 mmol/kg	0,47
48,0 h	5,30 mmol/kg	0,46

**Abb. C.2:** Kinetikisothermen für die Aktivkohle CGF 1-3/100.

Tab. C.3: Kinetische Messdaten für die Aktivkohle C40/4 AR.

Zeitpunkt t_i	Freundlich-Parameter K	Freundlich-Parameter n
0,5 h	1,18 mmol/kg	0,53
1,0 h	1,30 mmol/kg	0,57
2,0 h	1,47 mmol/kg	0,59
4,0 h	1,52 mmol/kg	0,62
8,0 h	1,58 mmol/kg	0,64
16,0 h	1,97 mmol/kg	0,62
32,0 h	2,23 mmol/kg	0,61
75,0 h	2,32 mmol/kg	0,61
105,0 h	2,60 mmol/kg	0,59

**Abb. C.3:** Kinetikisothermen für die Aktivkohle C40/4 AR.

D Adsorptionsisothermen

Auf den nachfolgenden Seiten finden sich die Ergebnisse der Isothermenmessungen (siehe Tab. D.1 bis Tab. D.12). Die Ergebnisse sind nach den verwendeten Aktivkohlen gegliedert. Alle Isothermen wurden bei einer Temperatur von 20°C aufgenommen.

Die Ergebnisse werden jeweils in vier verschiedenen Tabellen wiedergeben. In einer zusammenfassenden Übersicht werden die Anzahl der Messwerte und der Messbereich [$\mu\text{mol/mol}$] angegeben. Die Ergebnisse für die Approximation der Messpunkte an die Freundlich-Gleichung und an die Langmuir-Gleichung sind in jeweils eigenen Tabellen wiedergeben. In einer vierten Tabelle werden mehrere anwendungsbezogene Größen angegeben. Für die drei Gleichgewichtskonzentrationen 1, 10 und 100 mg Adsorptiv/kg Lösung ist die Beladung in g Adsorpt/100 g Adsorbens angegeben. Des Weiteren wird die notwendige Masse an Aktivkohle angegeben, um die Konzentration des Adsorptivs von 1000 mg/kg auf 10 mg/kg eines 20 t umfassenden Ansatzes zu senken. Dies ist eine im industriellen Maßstab gängige Größe für einen Ansatz.

D.1 Isothermen für die Aktivkohle PAK A 1420

Tab. D.1: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle PAK A 1420. Die Einheit für das Minimum und das Maximums des Messbereichs ist [$\mu\text{mol Adsorptiv/mol Lösungsmittel}$].

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
1,4-Dihydroxybenzen	Wasser	10	1	152
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	10	42	321
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	10	93	391
1,4-Dihydroxybenzen	1-Propanol	10	88	478
1,4-Dihydroxybenzen	2-Propanol	10	51	506
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	10	38	436
4-Methoxyphenol	Methanol	40	1	118
4-Methoxyphenol	Ethanol	17	3	211
4-Methoxyphenol	1-Propanol	25	7	289
4-Methoxyphenol	1-Butanol	29	4	348
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	18	5	535
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	23	4	575
4-Methoxyphenol	2-Propanol	52	7	580
4-Methoxyphenol	2-Butanol	31	1	435
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	18	2	418
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	19	18	571
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	12	11	288
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	12	68	664
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	12	42	468

Tab. D.1: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle PAK A 1420 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
4-Methoxyphenol	Aceton	15	7	348
4-Methoxyphenol	Butanon	15	8	299
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	14	41	658
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	10	35	565
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	12	10	376
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	10	58	454
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	65	2	462
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	10	55	620
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	10	17	550
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	15	6	443
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	15	7	506
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	21	9	682
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	10	11	675
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	27	13	508
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	38	4	745
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	35	7	1104
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	24	8	964
4-Methoxyphenol	2-Hydroxyethylmethacrylat	23	84	579
4-Methoxyphenol	3-Hydroxypropylmethacrylat	23	59	561
4-Methoxyphenol	Wasser	40	1	322
4-Methoxyphenol	Acetonitril	24	2	197
4-Methoxyphenol	2-Propen-1-ol	12	2	306
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	18	1	473
4-Ethoxyphenol	Methanol	10	11	119
4-Ethoxyphenol	Ethanol	10	24	221
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	10	11	198
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	10	16	258
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	10	25	348
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	10	55	507
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	10	6	166
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	10	19	165
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	10	9	166
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	10	14	224
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	10	25	309
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	10	49	448
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	10	3	156
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	10	14	146
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Essigsäureethylester	25	7	409
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	12	18	137
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	29	4	366
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	21	9	317
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	17	2	384

Tab. D.1: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle PAK A 1420 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
Phenolthiazin	Methanol	12	1	195
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	26	1	931

Tab. D.2: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle PAK A 1420. Die Einheit für den Parameter K ist [mmol Adsorpt/kg Adsorbens]. Der Parameter n ist dimensionslos.

Adsorptiv	Lösungsmittel	K	n	r^2	Fehler
1,4-Dihydroxybenzen	Wasser	1057,0	0,085	0,963	8,0 %
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	31,3	0,326	0,976	2,6 %
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	18,1	0,333	0,974	2,1 %
1,4-Dihydroxybenzen	1-Propanol	18,1	0,316	0,986	1,4 %
1,4-Dihydroxybenzen	2-Propanol	22,3	0,325	0,988	2,1 %
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	15,6	0,393	0,999	0,7 %
4-Methoxyphenol	Methanol	19,6	0,522	0,997	3,0 %
4-Methoxyphenol	Ethanol	13,4	0,515	0,999	1,3 %
4-Methoxyphenol	1-Propanol	11,9	0,497	0,995	2,8 %
4-Methoxyphenol	1-Butanol	8,3	0,520	0,999	1,7 %
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	7,8	0,483	0,999	1,5 %
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	5,9	0,496	0,997	2,8 %
4-Methoxyphenol	2-Propanol	24,3	0,424	0,998	1,4 %
4-Methoxyphenol	2-Butanol	15,1	0,418	0,999	1,8 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	12,1	0,432	0,998	2,2 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	8,7	0,428	0,939	1,8 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	49,2	0,324	0,998	1,1 %
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	25,3	0,386	0,994	1,6 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	70,0	0,271	0,991	1,6 %
4-Methoxyphenol	Aceton	4,4	0,603	0,999	2,1 %
4-Methoxyphenol	Butanon	2,5	0,651	0,991	5,1 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	2,7	0,594	0,998	1,4 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	2,8	0,575	0,999	1,3 %
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	19,3	0,397	0,990	3,7 %
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	7,5	0,508	0,998	1,4 %
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	7,4	0,510	0,997	3,4 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	9,8	0,446	0,998	1,4 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	7,7	0,489	0,998	1,7 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	15,6	0,394	0,999	1,5 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	15,3	0,403	0,999	0,9 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	14,8	0,402	0,986	4,4 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	14,4	0,407	0,997	2,0 %
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	0,6	0,733	0,995	3,9 %
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	1,2	0,640	0,994	3,6 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	1,5	0,628	0,994	4,1 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	1,8	0,587	0,999	2,2 %

Tab. D.2: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle PAK A 1420 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	K	n	r^2	Fehler
4-Methoxyphenol	2-Hydroxyethylmethacrylat	0,1	0,789	0,993	3,3 %
4-Methoxyphenol	3-Hydroxypropylmethacrylat	0,4	0,636	0,996	2,0 %
4-Methoxyphenol	Wasser	1313,6	0,157	0,925	10,1 %
4-Methoxyphenol	Acetonitril	5,8	0,685	0,997	4,4 %
4-Methoxyphenol	2-Propen-1-ol	2,1	0,648	0,993	7,6 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	138,9	0,410	0,993	5,1 %
4-Ethoxyphenol	Methanol	18,9	0,546	0,996	2,1 %
4-Ethoxyphenol	Ethanol	12,5	0,553	0,992	2,8 %
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	12,7	0,506	0,999	1,0 %
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	8,8	0,506	0,999	1,2 %
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	7,1	0,505	0,996	2,3 %
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	4,8	0,519	0,999	4,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	25,0	0,510	0,998	1,3 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	14,3	0,526	0,992	2,6 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	12,4	0,514	0,998	1,6 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	8,3	0,520	0,998	1,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	6,2	0,527	0,998	1,8 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	4,2	0,551	0,997	1,8 %
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	58,7	0,391	0,995	2,4 %
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	19,8	0,505	0,999	0,6 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Essigsäureethylester	0,2	0,851	0,991	7,5 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	3,6	0,663	0,995	2,2 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	3,3	0,527	0,983	8,8 %
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	0,5	0,627	0,983	7,2 %
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	333,0	0,176	0,932	6,4 %
Phenolthiazin	Methanol	285,7	0,272	0,980	5,6 %
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	101,7	0,300	0,989	5,9 %

Tab. D.3: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle PAK A 1420. Parameter q_m hat die Einheit [mmol Adsorpt/kg Adsorbens]. Parameter b hat die Einheit [mol Lsm./ μ mol Adsorptiv].

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
1,4-Dihydroxybenzen	Wasser	3748,0	0,101	0,938	22,0 %
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	238,1	0,016	0,994	2,9 %
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	161,3	0,011	0,998	0,9 %
1,4-Dihydroxybenzen	1-Propanol	151,5	0,010	0,998	1,3 %
1,4-Dihydroxybenzen	2-Propanol	196,1	0,011	0,996	3,0 %
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	208,3	0,009	0,986	5,0 %
4-Methoxyphenol	Methanol	270,3	0,036	0,934	16,9 %
4-Methoxyphenol	Ethanol	243,9	0,018	0,957	11,8 %
4-Methoxyphenol	1-Propanol	243,9	0,011	0,964	7,8 %
4-Methoxyphenol	1-Butanol	204,1	0,011	0,958	12,4 %
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	185,2	0,009	0,955	14,5 %
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	153,8	0,008	0,959	13,7 %

Tab. D.3: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle PAK A 1420 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
4-Methoxyphenol	2-Propanol	384,6	0,010	0,953	13,0 %
4-Methoxyphenol	2-Butanol	204,1	0,015	0,972	14,1 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	178,6	0,014	0,959	17,4 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	204,1	0,003	0,974	2,4 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	344,8	0,024	0,983	9,7 %
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	400,0	0,005	0,982	4,2 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	416,7	0,016	0,993	4,2 %
4-Methoxyphenol	Aceton	196,1	0,007	0,922	9,5 %
4-Methoxyphenol	Butanon	151,5	0,006	0,875	9,0 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	178,6	0,003	0,968	5,2 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	156,2	0,004	0,965	5,0 %
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	227,3	0,015	0,976	11,5 %
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	238,1	0,005	0,989	2,7 %
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	200,0	0,008	0,945	13,8 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	222,2	0,005	0,989	4,2 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	208,3	0,006	0,966	8,3 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	192,3	0,012	0,973	11,9 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	208,3	0,011	0,974	11,8 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	227,3	0,008	0,971	7,6 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	217,4	0,009	0,980	10,9 %
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	95,2	0,003	0,965	4,1 %
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	113,6	0,003	0,922	8,8 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	149,3	0,002	0,944	10,2 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	122,0	0,003	0,950	10,5 %
4-Methoxyphenol	2-Hydroxyethylmethacrylat	57,8	0,001	0,839	4,6 %
4-Methoxyphenol	3-Hydroxypropylmethacrylat	39,5	0,003	0,955	4,7 %
4-Methoxyphenol	Wasser	37,3	0,183	0,994	28,1 %
4-Methoxyphenol	Acetonitril	270,3	0,011	0,913	12,8 %
4-Methoxyphenol	2-Propen-1-ol	120,5	0,007	0,798	23,0 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	2000,0	0,012	0,909	20,4 %
4-Ethoxyphenol	Methanol	384,6	0,016	0,940	6,6 %
4-Ethoxyphenol	Ethanol	357,1	0,009	0,982	3,3 %
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	238,1	0,014	0,964	7,3 %
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	192,3	0,010	0,971	6,1 %
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	175,4	0,008	0,986	4,1 %
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	178,6	0,004	0,971	4,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	263,2	0,047	0,969	5,6 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	294,1	0,014	0,991	2,8 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	227,3	0,016	0,963	7,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	185,2	0,012	0,958	8,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	172,4	0,008	0,975	5,3 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	181,8	0,004	0,972	4,0 %

Tab. D.3: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle PAK A 1420 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	956,0	0,049	0,970	10,3 %
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	344,8	0,017	0,973	5,3 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Essigsäureethylester	90,9	0,002	0,578	9,7 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	169,5	0,009	0,983	1,9 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	74,1	0,015	0,976	10,3 %
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	27,3	0,006	0,841	11,1 %
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	1000,0	0,060	0,981	24,7 %
Phenolthiazin	Methanol	858,0	0,050	0,994	14,9 %
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	714,3	0,025	0,989	23,4 %

Tab. D.4: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle PAK A 1420. Es werden die Beladungen für die Gleichgewichtskonzentrationen 1, 10 und 100 [mg Adsorptiv/kg Lösung] in [g Adsorpt/ 100 g Adsorbens] angegeben. In der letzten Spalte wird die Masse angegeben, die notwendig ist um bei einem 20 t Ansatz die Adsorptivkonzentration von 1000 mg/kg auf 10 mg/kg abzusinken.

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
1,4-Dihydroxybenzen	Wasser	9,96	12,12	14,73	16 kg
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	0,23	0,49	1,03	406 kg
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	0,15	0,32	0,69	615 kg
1,4-Dihydroxybenzen	1-Propanol	0,16	0,34	0,70	582 kg
1,4-Dihydroxybenzen	2-Propanol	0,20	0,43	0,90	466 kg
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	0,16	0,39	0,96	509 kg
4-Methoxyphenol	Methanol	0,12	0,40	1,33	498 kg
4-Methoxyphenol	Ethanol	0,10	0,33	1,07	607 kg
4-Methoxyphenol	1-Propanol	0,10	0,32	1,01	615 kg
4-Methoxyphenol	1-Butanol	0,08	0,26	0,86	759 kg
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	0,08	0,25	0,76	789 kg
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	0,07	0,21	0,65	957 kg
4-Methoxyphenol	2-Propanol	0,22	0,59	1,56	337 kg
4-Methoxyphenol	2-Butanol	0,15	0,40	1,04	500 kg
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	0,13	0,35	0,94	567 kg
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	0,10	0,27	0,71	744 kg
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	0,52	1,09	2,30	182 kg
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	0,27	0,67	1,63	296 kg
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	0,79	1,48	2,76	134 kg
4-Methoxyphenol	Aceton	0,03	0,14	0,56	1414 kg
4-Methoxyphenol	Butanon	0,02	0,10	0,43	2063 kg
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	0,03	0,11	0,41	1886 kg
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	0,03	0,12	0,44	1692 kg
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	0,22	0,54	1,36	364 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	0,07	0,23	0,74	861 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	0,06	0,22	0,77	892 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	0,11	0,31	0,87	639 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	0,09	0,29	0,88	692 kg

Tab. D.4: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle PAK A 1420 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	0,18	0,44	1,10	446 kg
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	0,18	0,47	1,18	424 kg
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	0,20	0,49	1,24	402 kg
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	0,20	0,52	1,32	381 kg
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	0,01	0,04	0,19	5500 kg
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	0,01	0,06	0,27	3143 kg
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	0,02	0,09	0,37	2250 kg
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	0,03	0,11	0,41	1886 kg
4-Methoxyphenol	2-Hydroxyethylmethacrylat	0,00	0,01	0,06	19800 kg
4-Methoxyphenol	3-Hydroxypropylmethacrylat	0,01	0,03	0,11	7615 kg
4-Methoxyphenol	Wasser	12,02	17,25	24,76	12 kg
4-Methoxyphenol	Acetonitril	0,03	0,16	0,78	1222 kg
4-Methoxyphenol	2-Propen-1-ol	0,02	0,07	0,31	2829 kg
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	1,48	3,81	9,80	52 kg
4-Ethoxyphenol	Methanol	0,12	0,41	1,45	481 kg
4-Ethoxyphenol	Ethanol	0,09	0,34	1,20	589 kg
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	0,11	0,37	1,18	538 kg
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	0,09	0,28	0,91	700 kg
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	0,08	0,25	0,80	789 kg
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	0,06	0,19	0,62	1048 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	0,17	0,56	1,80	356 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	0,12	0,39	1,31	509 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	0,12	0,38	1,25	520 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	0,09	0,29	0,95	688 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	0,07	0,24	0,80	832 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	0,05	0,18	0,65	1088 kg
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	0,46	1,13	2,77	176 kg
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	0,13	0,42	1,34	474 kg
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Essigsäureethylester	0,00	0,02	0,11	13200 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	0,02	0,09	0,43	2129 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	0,04	0,13	0,44	1500 kg
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	0,01	0,02	0,10	8250 kg
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	4,30	6,45	9,68	31 kg
Phenolthiazin	Methanol	3,46	6,47	12,10	31 kg
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	1,58	3,16	6,31	63 kg

D.2 Isothermen für die Aktivkohle CGF 1-3/100

Tab. D.5: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle CGF 1-3/100. Die Einheit für das Minimum und das Maximums des Messbereichs ist [μmol Adsorptiv/mol Lösungsmittel].

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
Phenol	Methanol	15	14	617
Phenol	Ethanol	15	43	792
Phenol	1-Propanol	15	39	925
Phenol	1-Butanol	15	49	1079
Phenol	1-Pentanol	10	81	479
Phenol	1-Hexanol	10	95	798
Phenol	2-Propanol	14	26	1411
1,4-Benzochinon	Methanol	16	6	265
1,4-Benzochinon	Ethanol	12	16	470
1,2-Dihydroxybenzen	Methanol	15	18	324
1,2-Dihydroxybenzen	Ethanol	15	25	359
1,2-Dihydroxybenzen	1-Propanol	10	28	407
1,2-Dihydroxybenzen	1-Butanol	10	49	481
1,2-Dihydroxybenzen	1-Pentanol	10	53	647
1,2-Dihydroxybenzen	1-Hexanol	10	67	670
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	22	18	282
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	22	54	397
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	15	111	498
4-Methylphenol	Methanol	10	44	262
4-Methylphenol	Ethanol	10	65	341
4-Methylphenol	1-Propanol	9	71	432
4-Methylphenol	1-Butanol	9	94	521
4-Methylphenol	2-Propanol	9	83	526
4-Methylphenol	2-Butanol	9	87	521
Anisol	Methanol	15	16	450
Anisol	Ethanol	12	12	275
Anisol	1-Propanol	12	17	341
Anisol	1-Butanol	12	18	425
Anisol	2-Propanol	12	11	263
Anisol	2-Butanol	12	17	387
Benzylalkohol	Methanol	12	16	198
Benzylalkohol	Ethanol	10	38	271
Benzylalkohol	1-Propanol	10	54	375
Benzylalkohol	1-Butanol	10	87	465
Benzylalkohol	2-Propanol	10	34	347
Benzylalkohol	2-Butanol	10	86	470

Tab. D.5: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
4-Methoxyphenol	Methanol	10	6	110
4-Methoxyphenol	Ethanol	16	15	226
4-Methoxyphenol	1-Propanol	12	15	210
4-Methoxyphenol	1-Butanol	12	21	336
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	12	17	471
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	12	37	600
4-Methoxyphenol	2-Propanol	10	7	185
4-Methoxyphenol	2-Butanol	10	16	296
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	10	25	440
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	10	69	679
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	12	6	298
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	12	11	473
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	12	6	442
4-Methoxyphenol	1,2-Ethandiol	36	6	215
4-Methoxyphenol	1,2-Propandiol	35	33	277
4-Methoxyphenol	1,3-Propandiol	24	8	332
4-Methoxyphenol	1,2,3-Propantriol	24	19	377
4-Methoxyphenol	Aceton	10	41	281
4-Methoxyphenol	Butanon	10	31	570
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	10	61	538
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	10	91	539
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	15	1	375
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	12	44	364
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	32	32	475
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	12	57	520
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	10	55	507
4-Methoxyphenol	Propionsäuremethylester	12	37	431
4-Methoxyphenol	Propionsäureethylester	12	32	551
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	12	52	694
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -butylester	12	53	732
4-Methoxyphenol	Buttersäuremethylester	12	62	591
4-Methoxyphenol	Buttersäureethylester	12	37	571
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	12	38	615
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -butylester	12	45	850
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	12	39	620
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	12	8	243
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	10	29	565
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	10	37	723
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	10	95	436
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	10	78	475
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	10	72	574
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	10	51	870

Tab. D.5: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
4-Methoxyphenol	Wasser	20	1	161
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	8	65	272
4-Methoxyphenol	Acetonitril	10	26	138
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	12	4	120
1,4-Dimethoxybenzen	Ethanol	12	13	300
1,4-Dimethoxybenzen	1-Propanol	12	6	556
1,4-Dimethoxybenzen	1-Butanol	12	30	434
1,4-Dimethoxybenzen	1-Pentanol	12	58	556
1,4-Dimethoxybenzen	1-Hexanol	12	106	675
4-Ethoxyphenol	Methanol	12	8	142
4-Ethoxyphenol	Ethanol	12	10	235
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	12	22	281
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	12	44	370
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	12	97	569
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	10	44	657
4-Ethoxyphenol	2-Propanol	12	7	206
4-Ethoxyphenol	2-Butanol	12	23	358
4-Ethoxyphenol	2-Pentanol	10	52	454
4-Ethoxyphenol	2-Hexanol	10	26	538
4-Ethoxyphenol	Aceton	12	42	308
4-Ethoxyphenol	Butanon	12	62	384
4-Ethoxyphenol	2-Pentanon	12	79	524
4-Ethoxyphenol	2-Hexanon	12	16	491
4-Ethoxyphenol	Cyclohexanon	12	18	426
4-Ethoxyphenol	Essigsäuremethylester	12	26	361
4-Ethoxyphenol	Essigsäureethylester	12	25	435
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	12	28	506
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	12	36	588
4-Ethoxyphenol	Propionäureethylester	11	29	435
4-Ethoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	11	54	546
4-Ethoxyphenol	Buttersäureethylester	11	37	526
4-Ethoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	11	37	549
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	12	7	298
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäureethylester	12	10	574
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	12	14	727
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	12	15	927
4-Ethoxyphenol	Methylmethacrylat	12	23	485
4-Ethoxyphenol	Ethylmethacrylat	12	22	546
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	10	59	724
4-Ethoxyphenol	Wasser	12	1	150
4-Ethoxyphenol	Acetonitril	12	5	180
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	12	32	482

Tab. D.5: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	10	33	158
4-Methoxybenzylalkohol	Ethanol	10	5	262
4-Methoxybenzylalkohol	1-Propanol	10	14	361
4-Methoxybenzylalkohol	1-Butanol	10	52	433
4-Methoxybenzylalkohol	1-Pentanol	10	46	591
4-Methoxybenzylalkohol	1-Hexanol	10	48	525
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	12	5	121
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	12	9	218
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	12	19	243
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	12	41	350
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	12	83	540
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	10	37	605
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Propanol	12	7	183
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Butanol	12	22	349
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanol	10	46	418
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanol	10	17	500
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäuremethylester	12	18	341
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäureethylester	24	11	411
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	12	26	505
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	12	34	594
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionäureethylester	11	25	365
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	11	46	493
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäureethylester	11	35	470
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	11	39	527
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	12	7	284
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäureethylester	12	9	565
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	12	14	713
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	12	16	911
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Aceton	12	23	286
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Butanon	12	46	365
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanon	12	77	426
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanon	12	12	473
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Cyclohexanon	12	34	402
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methylmethacrylat	12	48	490
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethylmethacrylat	12	53	566
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	10	25	750
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Methanol	14	6	193
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Ethanol	14	11	270
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Propanol	13	16	350
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Butanol	13	32	424
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Propanol	14	21	359
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Butanol	13	26	386

Tab. D.5: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	10	2	192
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Ethanol	12	4	222
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Propanol	12	10	285
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Butanol	12	11	346
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Pentanol	12	65	432
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Hexanol	10	42	417
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	10	9	204
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	10	58	362
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	42	1	187
4-Methoxy-1-naphthol	Ethanol	10	7	442
4-Methoxy-1-naphthol	1-Propanol	10	45	720
4-Methoxy-1-naphthol	1-Butanol	10	75	926
4-Methoxy-1-naphthol	1-Pentanol	10	68	1306
4-Methoxy-1-naphthol	1-Hexanol	10	55	1626
Phenolthiazin	Methanol	10	2	147
Phenolthiazin	Ethanol	12	6	299
Phenolthiazin	1-Propanol	12	9	594
Phenolthiazin	1-Butanol	12	14	804
Phenolthiazin	1-Pentanol	12	17	1128
Phenolthiazin	1-Hexanol	10	39	411
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	10	3	126

Tab. D.6: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100. Die Einheit für den Parameter K ist [mmol Adsorpt/kg Adsorbens]. Der Parameter n ist dimensionslos.

Adsorptiv	Lösungsmittel	K	n	r^2	Fehler
Phenol	Methanol	3,66	0,591	1,000	0,7 %
Phenol	Ethanol	2,61	0,563	0,998	1,6 %
Phenol	1-Propanol	2,14	0,568	0,982	4,0 %
Phenol	1-Butanol	1,63	0,563	0,996	2,2 %
Phenol	1-Pentanol	1,86	0,520	0,961	9,5 %
Phenol	1-Hexanol	1,80	0,462	0,992	1,8 %
Phenol	2-Propanol	4,88	0,480	0,993	3,6 %
1,4-Benzochinon	Methanol	17,10	0,535	0,990	3,9 %
1,4-Benzochinon	Ethanol	9,15	0,545	0,998	2,0 %
1,2-Dihydroxybenzen	Methanol	15,08	0,495	0,989	3,7 %
1,2-Dihydroxybenzen	Ethanol	10,43	0,434	0,986	3,8 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Propanol	7,96	0,460	0,997	1,4 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Butanol	4,01	0,493	0,985	4,0 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Pentanol	5,60	0,424	0,998	1,0 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Hexanol	5,33	0,397	0,995	1,8 %
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	20,76	0,492	0,994	2,4 %
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	8,80	0,548	0,999	0,8 %
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	5,51	0,482	0,996	1,2 %

Tab. D.6: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	K	n	r^2	Fehler
4-Methylphenol	Methanol	6,01	0,619	0,999	0,7 %
4-Methylphenol	Ethanol	3,39	0,604	0,998	1,0 %
4-Methylphenol	1-Propanol	3,42	0,562	0,998	0,8 %
4-Methylphenol	1-Butanol	2,04	0,582	0,998	0,8 %
4-Methylphenol	2-Propanol	7,10	0,492	0,998	0,9 %
4-Methylphenol	2-Butanol	4,35	0,498	0,998	0,9 %
Anisol	Methanol	6,18	0,594	1,000	0,4 %
Anisol	Ethanol	5,45	0,539	0,999	0,7 %
Anisol	1-Propanol	4,95	0,523	0,999	0,7 %
Anisol	1-Butanol	3,58	0,510	0,999	1,2 %
Anisol	2-Propanol	11,31	0,458	0,996	1,6 %
Anisol	2-Butanol	7,58	0,456	0,999	0,9 %
Benzylalkohol	Methanol	1,84	0,704	0,998	1,9 %
Benzylalkohol	Ethanol	1,30	0,682	0,997	1,4 %
Benzylalkohol	1-Propanol	0,96	0,695	0,997	1,7 %
Benzylalkohol	1-Butanol	0,36	0,781	0,970	5,7 %
Benzylalkohol	2-Propanol	3,69	0,557	0,990	2,6 %
Benzylalkohol	2-Butanol	1,47	0,630	0,976	3,8 %
4-Methoxyphenol	Methanol	11,90	0,567	0,999	0,9 %
4-Methoxyphenol	Ethanol	7,44	0,536	0,996	2,3 %
4-Methoxyphenol	1-Propanol	7,20	0,504	0,999	0,4 %
4-Methoxyphenol	1-Butanol	5,22	0,501	0,999	0,7 %
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	3,79	0,518	0,999	0,6 %
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	3,48	0,496	0,999	0,5 %
4-Methoxyphenol	2-Propanol	14,14	0,438	0,998	1,3 %
4-Methoxyphenol	2-Butanol	8,75	0,454	0,999	0,7 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	5,85	0,473	0,999	1,0 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	3,48	0,516	0,999	0,4 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	15,61	0,439	1,000	0,7 %
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	11,05	0,423	0,999	0,9 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	14,50	0,402	0,995	2,7 %
4-Methoxyphenol	1,2-Ethandiol	27,15	0,444	0,998	1,8 %
4-Methoxyphenol	1,2-Propandiol	10,93	0,558	0,989	3,1 %
4-Methoxyphenol	1,3-Propandiol	16,70	0,445	0,999	1,1 %
4-Methoxyphenol	1,2,3-Propantriol	26,88	0,384	0,991	3,0 %
4-Methoxyphenol	Aceton	2,67	0,616	0,997	1,7 %
4-Methoxyphenol	Butanon	1,72	0,600	0,983	2,5 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	1,07	0,673	0,981	3,7 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	0,90	0,643	0,997	1,1 %
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	9,08	0,411	0,996	3,1 %
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	4,48	0,498	0,999	0,8 %
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	5,30	0,460	0,920	12,7 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	4,35	0,480	0,998	0,9 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	3,91	0,484	0,995	1,7 %

Tab. D.6: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>r</i> ²	Fehler
4-Methoxyphenol	Propionsäuremethylester	3,84	0,496	0,999	0,6 %
4-Methoxyphenol	Propionsäureethylester	6,81	0,413	0,993	2,1 %
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	3,96	0,471	0,999	0,7 %
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -butylester	3,04	0,515	0,993	2,8 %
4-Methoxyphenol	Buttersäuremethylester	3,11	0,497	0,999	0,4 %
4-Methoxyphenol	Buttersäureethylester	3,98	0,481	0,999	0,6 %
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	4,17	0,470	0,999	0,9 %
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -butylester	5,58	0,411	0,998	1,1 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	5,71	0,473	0,996	0,8 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	8,53	0,407	0,999	1,1 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	6,77	0,417	0,998	1,0 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	6,81	0,400	0,998	1,2 %
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	2,00	0,511	0,990	1,8 %
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	2,71	0,470	0,997	1,0 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	2,90	0,459	0,996	1,5 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	2,53	0,457	0,998	1,2 %
4-Methoxyphenol	Wasser	767,41	0,296	0,985	6,2 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	43,67	0,538	0,998	0,8 %
4-Methoxyphenol	Acetonitril	7,47	0,582	0,997	1,3 %
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	22,58	0,491	0,998	1,9 %
1,4-Dimethoxybenzen	Ethanol	13,64	0,484	0,998	1,7 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Propanol	14,30	0,453	0,997	3,7 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Butanol	8,98	0,480	0,998	1,3 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Pentanol	5,95	0,494	0,998	1,0 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Hexanol	3,55	0,534	0,997	1,4 %
4-Ethoxyphenol	Methanol	13,90	0,581	0,999	0,9 %
4-Ethoxyphenol	Ethanol	7,30	0,552	0,999	0,8 %
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	6,56	0,546	0,996	1,8 %
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	3,66	0,566	0,998	1,2 %
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	3,32	0,523	0,999	0,7 %
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	2,36	0,542	0,998	0,7 %
4-Ethoxyphenol	2-Propanol	13,32	0,460	0,999	1,2 %
4-Ethoxyphenol	2-Butanol	7,55	0,475	0,999	0,9 %
4-Ethoxyphenol	2-Pentanol	5,35	0,477	0,998	1,1 %
4-Ethoxyphenol	2-Hexanol	3,10	0,517	1,000	0,6 %
4-Ethoxyphenol	Aceton	2,27	0,651	0,998	1,3 %
4-Ethoxyphenol	Butanon	1,07	0,676	0,997	1,4 %
4-Ethoxyphenol	2-Pentanon	0,79	0,705	0,993	2,7 %
4-Ethoxyphenol	2-Hexanon	1,19	0,603	0,995	3,6 %
4-Ethoxyphenol	Cyclohexanon	7,72	0,437	0,998	1,4 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäuremethylester	3,58	0,528	0,998	1,4 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäureethylester	3,59	0,534	0,999	1,1 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	3,81	0,496	0,999	0,9 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	3,15	0,507	0,998	1,4 %

Tab. D.6: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	<i>K</i>	<i>n</i>	<i>r</i> ²	Fehler
4-Ethoxyphenol	Propionäureethylester	4,88	0,479	0,996	2,0 %
4-Ethoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	3,06	0,517	0,997	1,2 %
4-Ethoxyphenol	Buttersäureethylester	4,49	0,464	0,997	1,4 %
4-Ethoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	4,34	0,464	0,997	1,7 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	7,38	0,496	0,989	4,8 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäureethylester	7,41	0,438	0,996	2,8 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	6,36	0,439	0,992	3,3 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	7,10	0,395	0,998	1,7 %
4-Ethoxyphenol	Methylmethacrylat	2,91	0,429	0,985	3,7 %
4-Ethoxyphenol	Ethylmethacrylat	2,70	0,466	0,997	1,8 %
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	1,25	0,561	0,994	2,8 %
4-Ethoxyphenol	Wasser	1489,30	0,162	0,861	10,3 %
4-Ethoxyphenol	Acetonitril	9,38	0,577	0,998	1,7 %
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	51,45	0,524	0,994	3,1 %
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	6,59	0,631	0,996	1,6 %
4-Methoxybenzylalkohol	Ethanol	9,18	0,471	0,992	4,6 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Propanol	5,53	0,528	0,999	1,9 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Butanol	10,59	0,312	0,985	2,3 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Pentanol	11,28	0,222	0,926	4,5 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Hexanol	2,76	0,422	0,977	4,7 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	17,85	0,561	0,999	1,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	7,99	0,551	1,000	0,8 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	5,90	0,558	0,997	1,8 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	4,58	0,507	0,993	2,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	3,43	0,515	0,998	1,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	2,03	0,558	0,986	1,7 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Propanol	11,71	0,483	0,999	1,2 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Butanol	8,00	0,457	0,999	1,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanol	5,28	0,482	0,999	1,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanol	3,97	0,461	0,998	1,5 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäuremethylester	4,10	0,533	0,996	2,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäureethylester	4,04	0,524	0,996	2,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	3,53	0,512	0,997	1,8 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	3,14	0,502	0,996	1,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionäureethylester	4,38	0,496	0,995	2,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	3,17	0,499	0,998	1,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäureethylester	3,77	0,487	0,996	1,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	3,70	0,481	0,997	1,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	7,11	0,502	0,993	4,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäureethylester	7,57	0,434	0,997	2,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	6,11	0,439	0,996	2,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	7,02	0,384	0,992	3,4 %

Tab. D.6: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	K	n	r^2	Fehler
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Aceton	2,49	0,643	0,999	1,2 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Butanon	0,99	0,690	0,997	1,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanon	0,80	0,715	0,988	3,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanon	1,48	0,568	0,996	3,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Cyclohexanon	7,52	0,430	0,999	0,7 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methylmethacrylat	2,71	0,463	0,997	1,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethylmethacrylat	2,29	0,501	0,990	3,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	1,62	0,501	0,997	2,4 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Methanol	1,16	0,798	0,999	1,8 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Ethanol	0,37	0,816	0,999	2,0 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Propanol	0,30	0,777	0,999	1,2 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Butanol	0,08	0,926	0,999	2,0 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Propanol	0,32	0,825	0,999	1,8 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Butanol	0,13	0,868	0,999	2,0 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	28,50	0,379	0,950	7,9 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Ethanol	13,98	0,319	0,987	3,8 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Propanol	8,71	0,355	0,987	4,0 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Butanol	4,85	0,392	0,983	4,5 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Pentanol	2,43	0,454	0,948	5,0 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Hexanol	6,03	0,174	0,946	1,2 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	7,25	0,321	0,997	1,6 %
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	1,74	0,367	0,853	2,1 %
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	1851,44	0,087	0,843	6,9 %
4-Methoxy-1-naphthol	Ethanol	1567,60	0,035	0,933	3,8 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Propanol	1081,85	0,075	0,928	2,3 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Butanol	112,88	0,331	0,915	1,0 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Pentanol	93,97	0,306	0,868	1,1 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Hexanol	96,84	0,281	0,812	1,2 %
Phenolthiazin	Methanol	155,97	0,470	0,974	6,2 %
Phenolthiazin	Ethanol	96,35	0,408	0,988	4,5 %
Phenolthiazin	1-Propanol	80,96	0,401	0,974	7,3 %
Phenolthiazin	1-Butanol	44,81	0,438	0,990	4,1 %
Phenolthiazin	1-Pentanol	28,63	0,454	0,993	3,7 %
Phenolthiazin	1-Hexanol	19,02	0,472	0,997	1,5 %
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	17,49	0,698	0,953	10,3 %

Tab. D.7: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100. Parameter q_m hat die Einheit [mmol Adsorpt/kg Adsorbens]. Parameter b hat die Einheit [mol Lsm./ μ mol Adsorptiv].

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
Phenol	Methanol	232,60	0,003	0,920	9,6 %
Phenol	Ethanol	156,20	0,003	0,974	5,5 %
Phenol	1-Propanol	151,50	0,002	0,892	10,2 %
Phenol	1-Butanol	117,60	0,002	0,921	8,2 %
Phenol	1-Pentanol	59,50	0,005	0,969	5,7 %
Phenol	1-Hexanol	51,30	0,004	0,991	2,9 %
Phenol	2-Propanol	212,80	0,002	0,929	13,2 %
1,4-Benzochinon	Methanol	434,80	0,010	0,955	7,9 %
1,4-Benzochinon	Ethanol	370,40	0,005	0,927	8,7 %
1,2-Dihydroxybenzen	Methanol	357,10	0,008	0,927	9,2 %
1,2-Dihydroxybenzen	Ethanol	169,50	0,009	0,953	8,8 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Propanol	163,90	0,007	0,971	6,4 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Butanol	106,40	0,006	0,996	2,2 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Pentanol	108,70	0,005	0,985	4,4 %
1,2-Dihydroxybenzen	1-Hexanol	85,50	0,006	0,995	3,1 %
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	416,70	0,011	0,984	4,3 %
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	370,40	0,004	0,975	3,7 %
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	163,90	0,004	0,980	3,1 %
4-Methylphenol	Methanol	344,80	0,005	0,965	3,1 %
4-Methylphenol	Ethanol	208,30	0,004	0,961	3,1 %
4-Methylphenol	1-Propanol	166,70	0,004	0,967	3,5 %
4-Methylphenol	1-Butanol	131,60	0,003	0,968	3,1 %
4-Methylphenol	2-Propanol	227,30	0,004	0,975	3,9 %
4-Methylphenol	2-Butanol	147,10	0,004	0,973	3,6 %
Anisol	Methanol	333,30	0,004	0,949	6,6 %
Anisol	Ethanol	153,80	0,009	0,955	7,4 %
Anisol	1-Propanol	142,90	0,007	0,961	6,9 %
Anisol	1-Butanol	103,10	0,006	0,964	7,0 %
Anisol	2-Propanol	175,40	0,014	0,977	7,1 %
Anisol	2-Butanol	142,90	0,009	0,965	8,1 %
Benzylalkohol	Methanol	144,90	0,005	0,925	4,8 %
Benzylalkohol	Ethanol	122,00	0,003	0,914	4,2 %
Benzylalkohol	1-Propanol	123,50	0,002	0,916	4,2 %
Benzylalkohol	1-Butanol	149,30	0,001	0,500	7,3 %
Benzylalkohol	2-Propanol	149,30	0,005	0,908	6,9 %
Benzylalkohol	2-Butanol	140,80	0,002	0,821	6,3 %
4-Methoxyphenol	Methanol	227,30	0,022	0,953	8,0 %
4-Methoxyphenol	Ethanol	188,70	0,010	0,946	6,7 %
4-Methoxyphenol	1-Propanol	140,80	0,013	0,970	6,3 %
4-Methoxyphenol	1-Butanol	131,60	0,007	0,973	5,4 %
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	131,60	0,005	0,973	4,5 %
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	116,30	0,004	0,981	4,0 %

Tab. D.7: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
4-Methoxyphenol	2-Propanol	161,30	0,024	0,966	9,7 %
4-Methoxyphenol	2-Butanol	140,80	0,012	0,971	7,9 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	131,60	0,007	0,968	6,6 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	142,90	0,003	0,966	4,8 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	222,20	0,015	0,969	10,2 %
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	178,60	0,009	0,965	9,6 %
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	181,80	0,014	0,979	11,0 %
4-Methoxyphenol	1,2-Ethandiol	344,80	0,020	0,977	8,1 %
4-Methoxyphenol	1,2-Propandiol	416,70	0,006	0,909	7,3 %
4-Methoxyphenol	1,3-Propandiol	263,20	0,013	0,972	12,1 %
4-Methoxyphenol	1,2,3-Propantriol	303,00	0,014	0,978	7,2 %
4-Methoxyphenol	Aceton	142,90	0,005	0,978	3,0 %
4-Methoxyphenol	Butanon	144,90	0,002	0,907	3,9 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	161,30	0,002	0,854	4,5 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	100,00	0,002	0,949	3,5 %
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	112,40	0,018	0,948	22,5 %
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	119,00	0,006	0,974	4,4 %
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	88,50	0,009	0,920	11,5 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	120,50	0,005	0,972	5,0 %
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	108,70	0,005	0,961	5,6 %
4-Methoxyphenol	Propionsäuremethylester	105,30	0,006	0,978	4,3 %
4-Methoxyphenol	Propionsäureethylester	113,60	0,007	0,970	8,1 %
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	112,40	0,004	0,976	5,7 %
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -butylester	129,90	0,003	0,940	6,7 %
4-Methoxyphenol	Buttersäuremethylester	103,10	0,004	0,978	4,1 %
4-Methoxyphenol	Buttersäureethylester	109,90	0,005	0,969	6,1 %
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	109,90	0,005	0,970	6,1 %
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -butylester	108,70	0,005	0,974	6,9 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	192,30	0,003	0,993	1,2 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	92,60	0,019	0,967	10,8 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	116,30	0,007	0,973	7,1 %
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	116,30	0,005	0,970	7,5 %
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	66,20	0,004	0,985	1,9 %
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	65,80	0,005	0,993	2,4 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	69,90	0,005	0,981	4,1 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	71,90	0,003	0,964	7,0 %
4-Methoxyphenol	Wasser	2600,00	0,005	0,988	26,9 %
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	2018,00	0,002	0,984	2,2 %
4-Methoxyphenol	Acetonitril	222,20	0,010	0,961	3,5 %

Tab. D.7: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	312,50	0,024	0,939	11,0 %
1,4-Dimethoxybenzen	Ethanol	285,70	0,010	0,949	10,2 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Propanol	294,10	0,009	0,965	17,0 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Butanol	222,20	0,006	0,959	7,9 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Pentanol	185,20	0,004	0,970	5,7 %
1,4-Dimethoxybenzen	1-Hexanol	175,40	0,003	0,964	4,4 %
4-Ethoxyphenol	Methanol	357,10	0,014	0,964	6,0 %
4-Ethoxyphenol	Ethanol	204,10	0,010	0,957	6,7 %
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	217,40	0,007	0,940	6,8 %
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	163,90	0,004	0,960	4,5 %
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	140,80	0,003	0,982	2,7 %
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	128,20	0,002	0,988	1,8 %
4-Ethoxyphenol	2-Propanol	188,70	0,018	0,963	9,5 %
4-Ethoxyphenol	2-Butanol	163,90	0,008	0,970	6,1 %
4-Ethoxyphenol	2-Pentanol	137,00	0,005	0,978	4,1 %
4-Ethoxyphenol	2-Hexanol	107,50	0,005	0,960	7,4 %
4-Ethoxyphenol	Aceton	169,50	0,004	0,972	2,8 %
4-Ethoxyphenol	Butanon	114,90	0,003	0,986	1,8 %
4-Ethoxyphenol	2-Pentanon	133,30	0,002	0,929	4,0 %
4-Ethoxyphenol	2-Hexanon	71,90	0,004	0,909	8,6 %
4-Ethoxyphenol	Cyclohexanon	137,00	0,008	0,966	8,2 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäuremethylester	109,90	0,006	0,974	4,6 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäureethylester	129,90	0,005	0,955	6,2 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	111,10	0,005	0,964	5,9 %
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	109,90	0,004	0,954	6,4 %
4-Ethoxyphenol	Propionäureethylester	120,50	0,006	0,953	7,8 %
4-Ethoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	114,90	0,004	0,960	5,1 %
4-Ethoxyphenol	Buttersäureethylester	107,50	0,006	0,971	6,1 %
4-Ethoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	106,40	0,005	0,962	6,9 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	172,40	0,009	0,889	13,5 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäureethylester	149,30	0,006	0,945	11,4 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	147,10	0,005	0,929	11,8 %
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	125,00	0,005	0,963	10,6 %
4-Ethoxyphenol	Methylmethacrylat	50,00	0,008	0,975	6,6 %
4-Ethoxyphenol	Ethylmethacrylat	64,50	0,006	0,960	7,7 %
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	70,90	0,003	0,970	5,6 %
4-Ethoxyphenol	Wasser	2500,00	0,003	0,988	28,9 %
4-Ethoxyphenol	Acetonitril	243,90	0,014	0,958	8,2 %
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	2000,00	0,005	0,922	9,8 %

Tab. D.7: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	294,10	0,008	0,994	1,2 %
4-Methoxybenzylalkohol	Ethanol	163,90	0,012	0,907	15,5 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Propanol	163,90	0,008	0,936	11,3 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Butanol	82,60	0,012	0,980	6,1 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Pentanol	51,00	0,015	0,981	4,1 %
4-Methoxybenzylalkohol	1-Hexanol	44,20	0,009	0,996	2,2 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	357,10	0,020	0,959	7,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	212,80	0,011	0,952	7,5 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	192,30	0,007	0,942	6,2 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	125,00	0,006	0,979	3,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	129,90	0,004	0,989	2,3 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	122,00	0,002	0,948	3,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Propanol	178,60	0,018	0,968	8,5 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Butanol	149,30	0,009	0,976	6,2 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanol	135,10	0,006	0,973	4,8 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanol	87,70	0,007	0,962	8,6 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäuremethylester	120,50	0,007	0,976	4,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäureethylester	120,50	0,007	0,943	10,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	113,60	0,005	0,970	5,5 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	105,30	0,004	0,954	6,5 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionäureethylester	113,60	0,007	0,942	7,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	96,20	0,005	0,972	4,8 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäureethylester	101,00	0,006	0,962	6,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	100,00	0,005	0,965	6,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	163,90	0,009	0,899	13,1 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäureethylester	140,80	0,007	0,957	11,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	135,10	0,005	0,946	10,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	112,40	0,005	0,958	12,2 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Aceton	161,30	0,005	0,942	4,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Butanon	120,50	0,003	0,928	4,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanon	147,10	0,002	0,828	4,4 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanon	67,60	0,005	0,903	10,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Cyclohexanon	126,60	0,008	0,979	4,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methylmethacrylat	61,70	0,006	0,982	4,9 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethylmethacrylat	78,10	0,004	0,944	8,0 %
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	53,20	0,005	0,972	9,7 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Methanol	158,70	0,004	0,946	4,2 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Ethanol	89,30	0,002	0,889	5,5 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Propanol	62,50	0,002	0,918	5,2 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Butanol	112,40	0,001	0,903	2,9 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Propanol	112,40	0,002	0,929	3,8 %
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Butanol	85,50	0,001	0,853	4,2 %

Tab. D.7: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	163,90	0,085	0,980	11,4 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Ethanol	88,50	0,029	0,963	14,0 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Propanol	75,20	0,019	0,959	12,7 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Butanol	58,80	0,012	0,938	11,6 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Pentanol	55,60	0,005	0,920	6,5 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Hexanol	19,20	0,021	0,998	0,9 %
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	42,90	0,043	0,993	8,1 %
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	22,10	0,006	0,911	1,8 %
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	434,80	0,088	1,000	4,1 %
4-Methoxy-1-naphthol	Ethanol	2000,00	0,670	0,994	9,9 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Propanol	1988,00	0,044	0,998	2,1 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Butanol	1111,10	0,034	0,813	1,1 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Pentanol	833,30	0,017	0,747	1,2 %
4-Methoxy-1-naphthol	1-Hexanol	1428,60	0,001	0,514	1,0 %
Phenolthiazin	Methanol	1321,00	0,001	0,996	3,3 %
Phenolthiazin	Ethanol	1111,10	0,022	0,982	9,1 %
Phenolthiazin	1-Propanol	1000,00	0,015	0,989	9,2 %
Phenolthiazin	1-Butanol	909,10	0,007	0,979	10,4 %
Phenolthiazin	1-Pentanol	769,20	0,004	0,976	10,8 %
Phenolthiazin	1-Hexanol	434,80	0,007	0,986	3,9 %
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	371,00	0,006	0,947	6,3 %

Tab. D.8: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle CGF 1-3/100. Es werden die Beladungen für die Gleichgewichtskonzentrationen 1, 10 und 100 [mg Adsorptiv/kg Lösung] in [g Adsorpt/ 100 g Adsorbens] angegeben. In der letzten Spalte wird die Masse angegeben, die notwendig ist um bei einem 20 t Ansatz die Adsorptivkonzentration von 1000 mg/kg auf 10 mg/kg abzusenken.

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
Phenol	Methanol	0,018	0,071	0,277	2789 kg
Phenol	Ethanol	0,016	0,060	0,219	3300 kg
Phenol	1-Propanol	0,016	0,058	0,213	3414 kg
Phenol	1-Butanol	0,013	0,049	0,179	4041 kg
Phenol	1-Pentanol	0,017	0,056	0,185	3536 kg
Phenol	1-Hexanol	0,018	0,051	0,148	3882 kg
Phenol	2-Propanol	0,037	0,112	0,337	1768 kg
1,4-Benzochinon	Methanol	0,096	0,330	1,133	600 kg
1,4-Benzochinon	Ethanol	0,062	0,218	0,764	908 kg
1,2-Dihydroxybenzen	Methanol	0,090	0,281	0,880	705 kg
1,2-Dihydroxybenzen	Ethanol	0,079	0,214	0,580	925 kg
1,2-Dihydroxybenzen	1-Propanol	0,066	0,191	0,551	1037 kg
1,2-Dihydroxybenzen	1-Butanol	0,036	0,113	0,351	1752 kg
1,2-Dihydroxybenzen	1-Pentanol	0,056	0,149	0,395	1329 kg
1,2-Dihydroxybenzen	1-Hexanol	0,057	0,142	0,356	1394 kg

Tab. D.8: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
1,4-Dihydroxybenzen	Methanol	0,124	0,386	1,198	513 kg
1,4-Dihydroxybenzen	Ethanol	0,060	0,212	0,748	934 kg
1,4-Dihydroxybenzen	Essigsäureethylester	0,054	0,165	0,501	1200 kg
4-Methylphenol	Methanol	0,031	0,127	0,528	1559 kg
4-Methylphenol	Ethanol	0,022	0,088	0,352	2250 kg
4-Methylphenol	1-Propanol	0,027	0,097	0,352	2041 kg
4-Methylphenol	1-Butanol	0,018	0,067	0,257	2955 kg
4-Methylphenol	2-Propanol	0,057	0,179	0,556	1106 kg
4-Methylphenol	2-Butanol	0,039	0,122	0,385	1623 kg
Anisol	Methanol	0,032	0,127	0,500	1559 kg
Anisol	Ethanol	0,037	0,129	0,445	1535 kg
Anisol	1-Propanol	0,039	0,131	0,437	1512 kg
Anisol	1-Butanol	0,032	0,103	0,334	1922 kg
Anisol	2-Propanol	0,093	0,268	0,769	739 kg
Anisol	2-Butanol	0,069	0,197	0,563	1005 kg
Benzylalkohol	Methanol	0,008	0,042	0,215	4714 kg
Benzylalkohol	Ethanol	0,008	0,038	0,180	5211 kg
Benzylalkohol	1-Propanol	0,007	0,034	0,167	5824 kg
Benzylalkohol	1-Butanol	0,003	0,018	0,106	11000 kg
Benzylalkohol	2-Propanol	0,029	0,103	0,373	1922 kg
Benzylalkohol	2-Butanol	0,013	0,053	0,227	3736 kg
4-Methoxyphenol	Methanol	0,068	0,252	0,931	786 kg
4-Methoxyphenol	Ethanol	0,054	0,186	0,640	1065 kg
4-Methoxyphenol	1-Propanol	0,062	0,198	0,631	1000 kg
4-Methoxyphenol	1-Butanol	0,050	0,158	0,502	1253 kg
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	0,039	0,130	0,427	1523 kg
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	0,039	0,123	0,385	1610 kg
4-Methoxyphenol	2-Propanol	0,128	0,350	0,960	566 kg
4-Methoxyphenol	2-Butanol	0,086	0,244	0,694	812 kg
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	0,062	0,183	0,542	1082 kg
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	0,039	0,128	0,421	1547 kg
4-Methoxyphenol	2-Methyl-1-propanol	0,154	0,424	1,166	467 kg
4-Methoxyphenol	3-Methyl-1-butanol	0,119	0,314	0,832	631 kg
4-Methoxyphenol	2-Methyl-2-butanol	0,157	0,395	0,997	501 kg
4-Methoxyphenol	1,2-Ethandiol	0,248	0,688	1,913	288 kg
4-Methoxyphenol	1,2-Propandiol	0,103	0,373	1,348	531 kg
4-Methoxyphenol	1,3-Propandiol	0,167	0,464	1,293	427 kg
4-Methoxyphenol	1,2,3-Propantriol	0,298	0,720	1,744	275 kg
4-Methoxyphenol	Aceton	0,021	0,086	0,353	2302 kg
4-Methoxyphenol	Butanon	0,015	0,061	0,244	3246 kg
4-Methoxyphenol	2-Pentanon	0,010	0,048	0,227	4125 kg
4-Methoxyphenol	2-Hexanon	0,010	0,043	0,187	4605 kg
4-Methoxyphenol	Cyclohexanon	0,102	0,264	0,680	750 kg

Tab. D.8: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
4-Methoxyphenol	Essigsäuremethylester	0,043	0,135	0,425	1467 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	0,057	0,156	0,428	1269 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	0,049	0,148	0,448	1338 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	0,047	0,143	0,437	1385 kg
4-Methoxyphenol	Propionsäuremethylester	0,040	0,126	0,395	1571 kg
4-Methoxyphenol	Propionsäureethylester	0,078	0,202	0,523	980 kg
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	0,048	0,141	0,416	1404 kg
4-Methoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -butylester	0,039	0,127	0,415	1559 kg
4-Methoxyphenol	Buttersäuremethylester	0,035	0,110	0,344	1800 kg
4-Methoxyphenol	Buttersäureethylester	0,048	0,145	0,438	1366 kg
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	0,053	0,156	0,462	1269 kg
4-Methoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -butylester	0,077	0,197	0,508	1005 kg
4-Methoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	0,065	0,192	0,570	1031 kg
4-Methoxyphenol	Isobuttersäureethylester	0,103	0,263	0,672	753 kg
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	0,090	0,234	0,611	846 kg
4-Methoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	0,096	0,242	0,608	818 kg
4-Methoxyphenol	Methylmethacrylat	0,022	0,072	0,234	2750 kg
4-Methoxyphenol	Ethylmethacrylat	0,032	0,095	0,280	2084 kg
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Butylmethacrylat	0,038	0,110	0,317	1800 kg
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	0,036	0,104	0,297	1904 kg
4-Methoxyphenol	Wasser	5,365	10,632	21,067	19 kg
4-Methoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	0,445	1,535	5,299	129 kg
4-Methoxyphenol	Acetonitril	0,049	0,186	0,709	1065 kg
1,4-Dimethoxybenzen	Methanol	0,152	0,471	1,460	420 kg
1,4-Dimethoxybenzen	Ethanol	0,126	0,384	1,170	516 kg
1,4-Dimethoxybenzen	1-Propanol	0,135	0,384	1,090	516 kg
1,4-Dimethoxybenzen	1-Butanol	0,092	0,278	0,838	712 kg
1,4-Dimethoxybenzen	1-Pentanol	0,066	0,205	0,640	966 kg
1,4-Dimethoxybenzen	1-Hexanol	0,042	0,143	0,488	1385 kg
4-Ethoxyphenol	Methanol	0,082	0,312	1,187	635 kg
4-Ethoxyphenol	Ethanol	0,055	0,196	0,698	1010 kg
4-Ethoxyphenol	1-Propanol	0,057	0,202	0,709	980 kg
4-Ethoxyphenol	1-Butanol	0,036	0,131	0,481	1512 kg
4-Ethoxyphenol	1-Pentanol	0,036	0,121	0,404	1636 kg
4-Ethoxyphenol	1-Hexanol	0,028	0,096	0,336	2063 kg
4-Ethoxyphenol	2-Propanol	0,125	0,362	1,043	547 kg
4-Ethoxyphenol	2-Butanol	0,078	0,231	0,691	857 kg
4-Ethoxyphenol	2-Pentanol	0,060	0,179	0,535	1106 kg
4-Ethoxyphenol	2-Hexanol	0,037	0,120	0,396	1650 kg
4-Ethoxyphenol	Aceton	0,018	0,080	0,357	2475 kg
4-Ethoxyphenol	Butanon	0,009	0,045	0,211	4400 kg
4-Ethoxyphenol	2-Pentanon	0,008	0,039	0,198	5077 kg
4-Ethoxyphenol	2-Hexanon	0,014	0,054	0,216	3667 kg
4-Ethoxyphenol	Cyclohexanon	0,092	0,251	0,688	789 kg

Tab. D.8: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
4-Ethoxyphenol	Essigsäuremethylester	0,036	0,120	0,404	1650 kg
4-Ethoxyphenol	Essigsäureethylester	0,039	0,133	0,456	1489 kg
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	0,045	0,142	0,445	1394 kg
4-Ethoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	0,040	0,128	0,411	1547 kg
4-Ethoxyphenol	Propionäureethylester	0,058	0,176	0,530	1125 kg
4-Ethoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	0,039	0,127	0,417	1559 kg
4-Ethoxyphenol	Buttersäureethylester	0,057	0,166	0,485	1193 kg
4-Ethoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	0,058	0,170	0,494	1165 kg
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	0,088	0,275	0,861	720 kg
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäureethylester	0,095	0,260	0,713	762 kg
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	0,090	0,246	0,676	805 kg
4-Ethoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	0,107	0,266	0,660	744 kg
4-Ethoxyphenol	Methylmethacrylat	0,035	0,094	0,252	2106 kg
4-Ethoxyphenol	Ethylmethacrylat	0,034	0,100	0,292	1980 kg
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	0,019	0,071	0,257	2789 kg
4-Ethoxyphenol	Wasser	14,776	21,456	31,157	9 kg
4-Ethoxyphenol	Acetonitril	0,064	0,242	0,915	818 kg
4-Ethoxyphenol	<i>n</i> -Hexan	0,555	1,854	6,197	107 kg
4-Methoxybenzylalkohol	Methanol	0,036	0,154	0,660	1286 kg
4-Methoxybenzylalkohol	Ethanol	0,076	0,224	0,661	884 kg
4-Methoxybenzylalkohol	1-Propanol	0,049	0,166	0,560	1193 kg
4-Methoxybenzylalkohol	1-Butanol	0,120	0,247	0,507	802 kg
4-Methoxybenzylalkohol	1-Pentanol	0,141	0,235	0,392	843 kg
4-Methoxybenzylalkohol	1-Hexanol	0,034	0,089	0,235	2225 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methanol	0,113	0,412	1,500	481 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethanol	0,063	0,224	0,796	884 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Propanol	0,053	0,193	0,697	1026 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Butanol	0,048	0,155	0,499	1277 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Pentanol	0,039	0,129	0,422	1535 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1-Hexanol	0,025	0,089	0,323	2225 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Propanol	0,114	0,346	1,051	572 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Butanol	0,088	0,251	0,719	789 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanol	0,062	0,187	0,568	1059 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanol	0,050	0,145	0,419	1366 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäuremethylester	0,043	0,145	0,492	1366 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäureethylester	0,046	0,154	0,516	1286 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -propylester	0,044	0,142	0,463	1394 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Essigsäure- <i>n</i> -butylester	0,042	0,132	0,420	1500 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionäureethylester	0,055	0,171	0,536	1158 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Propionsäure- <i>n</i> -propylester	0,042	0,133	0,419	1489 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäureethylester	0,050	0,154	0,474	1286 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Buttersäure- <i>n</i> -propylester	0,052	0,158	0,478	1253 kg

Tab. D.8: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle CGF 1-3/100 (Fortsetzung).

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäuremethylester	0,089	0,281	0,894	705 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäureethylester	0,102	0,278	0,756	712 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	0,091	0,249	0,685	795 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	0,112	0,271	0,656	731 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Aceton	0,020	0,090	0,394	2200 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Butanon	0,009	0,044	0,216	4500 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Pentanon	0,008	0,042	0,218	4714 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	2-Hexanon	0,018	0,066	0,242	3000 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Cyclohexanon	0,095	0,255	0,687	777 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Methylmethacrylat	0,034	0,099	0,287	2000 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	Ethylmethacrylat	0,030	0,096	0,303	2063 kg
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	<i>n</i> -Hexylmethacrylat	0,026	0,082	0,261	2415 kg
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Methanol	0,005	0,031	0,197	6387 kg
4- <i>tert</i> -Butylphenol	Ethanol	0,002	0,014	0,090	14143 kg
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Propanol	0,002	0,013	0,078	15231 kg
4- <i>tert</i> -Butylphenol	1-Butanol	0,001	0,004	0,035	49500 kg
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Propanol	0,002	0,015	0,098	13200 kg
4- <i>tert</i> -Butylphenol	2-Butanol	0,001	0,008	0,060	24750 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Methanol	0,254	0,607	1,454	326 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Ethanol	0,154	0,322	0,670	615 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Propanol	0,101	0,228	0,517	868 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Butanol	0,059	0,145	0,357	1366 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Pentanol	0,030	0,086	0,244	2302 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	1-Hexanol	0,092	0,137	0,205	1445 kg
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	Essigsäureethylester	0,098	0,206	0,431	961 kg
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	Essigsäureethylester	0,024	0,056	0,130	3536 kg
4-Methoxy-1-naphthol	Methanol	27,818	33,988	41,527	6 kg
4-Methoxy-1-naphthol	Ethanol	26,037	28,222	30,591	7 kg
4-Methoxy-1-naphthol	1-Propanol	17,386	20,663	24,558	10 kg
4-Methoxy-1-naphthol	1-Butanol	1,410	3,071	6,687	65 kg
4-Methoxy-1-naphthol	1-Pentanol	1,231	2,548	5,275	78 kg
4-Methoxy-1-naphthol	1-Hexanol	2,825	4,447	6,999	45 kg
Phenolthiazin	Methanol	1,316	3,884	11,463	51 kg
Phenolthiazin	Ethanol	1,055	2,699	6,906	73 kg
Phenolthiazin	1-Propanol	0,998	2,511	6,323	79 kg
Phenolthiazin	1-Butanol	0,579	1,587	4,350	125 kg
Phenolthiazin	1-Pentanol	0,394	1,120	3,185	177 kg
Phenolthiazin	1-Hexanol	0,276	0,819	2,429	242 kg
Phenolthiazin	Essigsäureethylester	0,197	0,982	4,901	202 kg

D.3 Isothermen für die Aktivkohle C40/4 AR

Tab. D.9: Zusammenfassung der Messungen für die Aktivkohle C40/4 AR. Die Einheit für das Minimum und das Maximums des Messbereichs ist [$\mu\text{mol Adsorptiv/mol Lösungsmittel}$].

Adsorptiv	Lösungsmittel	Messpunkte		
		Anzahl	Minimum	Maximum
4-Methylphenol	Methanol	8	14	284
4-Methylphenol	Ethanol	8	25	439
4-Methylphenol	1-Propanol	8	70	576
4-Methylphenol	1-Butanol	8	64	736
4-Methylphenol	2-Propanol	8	60	679
4-Methylphenol	2-Butanol	8	76	736
4-Methoxyphenol	Methanol	14	1	184
4-Methoxyphenol	Ethanol	8	8	211
4-Methoxyphenol	1-Propanol	8	14	281
4-Methoxyphenol	1-Butanol	8	12	336
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	8	19	438
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	8	26	531
4-Methoxyphenol	2-Propanol	8	6	342
4-Methoxyphenol	2-Butanol	8	5	387
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	8	16	508
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	8	21	554
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	64	17	358
Phenolthiazin	Methanol	8	11	189

Tab. D.10: Parameter der Freundlich-Gleichung für die Aktivkohle C40/4 AR. Die Einheit für den Parameter K ist [$\text{mmol Adsorpt/kg Adsorbens}$]. Der Parameter n ist dimensionslos.

Adsorptiv	Lösungsmittel	K	n	r^2	Fehler
4-Methylphenol	Methanol	34,4	0,408	0,984	4,0 %
4-Methylphenol	Ethanol	5,9	0,559	0,997	2,4 %
4-Methylphenol	1-Propanol	4,6	0,553	0,998	1,5 %
4-Methylphenol	1-Butanol	2,7	0,574	0,990	3,8 %
4-Methylphenol	2-Propanol	7,3	0,516	0,977	1,8 %
4-Methylphenol	2-Butanol	5,1	0,501	0,985	1,5 %
4-Methoxyphenol	Methanol	177,3	0,174	0,996	2,1 %
4-Methoxyphenol	Ethanol	8,6	0,594	0,993	4,3 %
4-Methoxyphenol	1-Propanol	6,3	0,557	0,995	2,9 %
4-Methoxyphenol	1-Butanol	5,7	0,516	0,999	1,2 %
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	3,8	0,537	0,996	2,2 %
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	2,9	0,537	0,999	1,2 %
4-Methoxyphenol	2-Propanol	11,8	0,509	0,996	3,2 %
4-Methoxyphenol	2-Butanol	9,8	0,421	0,999	1,5 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	5,4	0,495	0,997	2,5 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	3,1	0,544	0,999	1,0 %
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	2,6	0,590	0,998	2,6 %
Phenolthiazin	Methanol	381,5	0,311	0,957	3,7 %

Tab. D.11: Parameter der Langmuir-Gleichung für die Aktivkohle C40/4 AR. Parameter q_m hat die Einheit [mmol Adsorpt/kg Adsorbens]. Parameter b hat die Einheit [mol Lsm./ μ mol Adsorptiv].

Adsorptiv	Lösungsmittel	q_m	b	r^2	Fehler
4-Methylphenol	Methanol	416,7	0,0155	0,961	10,0 %
4-Methylphenol	Ethanol	256,4	0,0046	0,919	8,8 %
4-Methylphenol	1-Propanol	243,9	0,0030	0,955	5,2 %
4-Methylphenol	1-Butanol	192,3	0,0022	0,884	8,6 %
4-Methylphenol	2-Propanol	370,4	0,0020	0,958	2,3 %
4-Methylphenol	2-Butanol	227,3	0,0021	0,983	1,7 %
4-Methoxyphenol	Methanol	454,5	0,1956	0,987	25,2 %
4-Methoxyphenol	Ethanol	250,0	0,0129	0,965	6,7 %
4-Methoxyphenol	1-Propanol	192,3	0,0088	0,953	8,5 %
4-Methoxyphenol	1-Butanol	149,3	0,0085	0,953	8,8 %
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	131,6	0,0059	0,948	8,5 %
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	111,1	0,0048	0,961	7,4 %
4-Methoxyphenol	2-Propanol	270,3	0,0111	0,964	10,5 %
4-Methoxyphenol	2-Butanol	140,8	0,0122	0,960	13,3 %
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	140,8	0,0072	0,976	7,7 %
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	126,6	0,0047	0,953	8,8 %
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	117,6	0,0064	0,966	8,3 %
Phenolthiazin	Methanol	977,8	0,1873	0,987	5,5 %

Tab. D.12: Anwendungsbezogene Größen für die Aktivkohle C40/4 AR. Es werden die Beladungen für die Gleichgewichtskonzentrationen 1, 10 und 100 [mg Adsorptiv/kg Lösung] in [g Adsorpt/ 100g Adsorbens] angegeben. In der letzten Spalte wird die Masse angegeben, die notwendig ist um bei einem 20t Ansatz die Adsorptivkonzentration von 1000 mg/kg auf 10 mg/kg abzusenken.

Adsorptiv	Lösungsmittel	$q(1)$	$q(10)$	$q(100)$	Masse
4-Methylphenol	Methanol	0,23	0,58	1,48	343 kg
4-Methylphenol	Ethanol	0,04	0,14	0,52	1385 kg
4-Methylphenol	1-Propanol	0,04	0,13	0,46	1535 kg
4-Methylphenol	1-Butanol	0,02	0,09	0,33	2225 kg
4-Methylphenol	2-Propanol	0,06	0,19	0,63	1037 kg
4-Methylphenol	2-Butanol	0,05	0,15	0,46	1366 kg
4-Methoxyphenol	Methanol	1,74	2,60	3,87	76 kg
4-Methoxyphenol	Ethanol	0,06	0,23	0,91	857 kg
4-Methoxyphenol	1-Propanol	0,05	0,19	0,68	1059 kg
4-Methoxyphenol	1-Butanol	0,05	0,18	0,59	1106 kg
4-Methoxyphenol	1-Pentanol	0,04	0,14	0,47	1467 kg
4-Methoxyphenol	1-Hexanol	0,03	0,11	0,38	1800 kg
4-Methoxyphenol	2-Propanol	0,10	0,33	1,05	609 kg
4-Methoxyphenol	2-Butanol	0,10	0,26	0,68	767 kg
4-Methoxyphenol	2-Pentanol	0,06	0,18	0,55	1119 kg
4-Methoxyphenol	2-Hexanol	0,03	0,12	0,42	1636 kg
4-Methoxyphenol	Essigsäureethylester	0,03	0,11	0,42	1817 kg
Phenolthiazin	Methanol	4,30	8,80	18,00	23 kg

E Parameter der Modelle

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. E.1) werden die empirisch gefundenen Parameter zur Beschreibung der Adsorption aus der flüssigen Phase für die Aktivkohle CGF 1-3/100 mit dem in Kap. 5.2 vorgestellten Inkrementenmodell aufgeführt.

Tab. E.1: Empirische Modellparameter für die Aktivkohle CGF 1-3/100.

Notation	Typ	Bezeichnung	Wert
α_1	Adsorptiv	Phenoethergruppe	7,02
α_2	Adsorptiv	Phenolgruppe	6,81
α_3	Adsorptiv	Aliphatische Gruppen	-0,31
α_4	Adsorptiv	<i>tert</i> -Butylgruppe	-0,01
λ_1	Lösungsmittel	HO-Gruppe, primär	-4,97
λ_2	Lösungsmittel	HO-Gruppe, sekundär	-5,52
λ_3	Lösungsmittel	HO-Gruppe, tertiär	6,19
λ_4	Lösungsmittel	Ketogruppe	-1,61
λ_5	Lösungsmittel	Estergruppe	-0,81
λ_6	Lösungsmittel	Nitrilgruppe	-5,99
λ_7	Lösungsmittel	Verzweigte Olefingruppe	-1,43
λ_8	Lösungsmittel	Methylgruppe	-5,59
λ_9	Lösungsmittel	Methylengruppe	-0,17
λ_{10}	Lösungsmittel	tertiäre aliphatische Gruppe	5,83
η_1	Exponet	Ketone, Nitrile	0,56
η_2	Exponet	Alkohole	0,32
η_3	Exponet	Ester, Methacrylate	0,48

Tab. E.2: Übersicht über die Kombinationen von Adsorptiven und Lösungsmitteln des Modells.

	4-Methoxyphenol	4-Ethoxyphenol	4- <i>n</i> -Propoxyphenol	1,4-Dimethoxybenzen	1,2-Dihydroxybenzen	4- <i>tert</i> -Butylcatechol
Acetonitril	X	X				
Methanol	X	X	X	X	X	X
Ethanol	X	X	X	X	X	X
1-Propanol	X	X	X	X	X	X
1-Butanol	X	X	X	X	X	X
1-Pentanol	X	X	X	X	X	X
1-Hexanol	X	X	X	X	X	X
2-Propanol	X	X	X			
2-Butanol	X	X	X			
2-Pentanol	X	X	X			
2-Hexanol	X	X	X			
2-Methyl-1-propanol	X					
3-Methyl-1-butanol	X					
3-Methyl-1-butanol	X					
1,2-Ethandiol	X					
1,2-Propandiol	X					
1,3-Propandiol	X					
1,2,3-Propantriol	X					
Aceton	X	X	X			
Butanon	X	X	X			
2-Pentanon	X	X	X			
2-Hexanon	X	X	X			
Essigsäuremethylester	X	X	X			
Essigsäureethylester	X	X	X			
Essigsäure- <i>n</i> -propylester	X	X	X			
Essigsäure- <i>n</i> -butylester	X	X	X			
Propionsäuremethylester	X					
Propionsäureethylester	X	X	X			
Propionsäure- <i>n</i> -propylester	X	X	X			
Propionsäure- <i>n</i> -butylester	X					
Buttersäuremethylester	X					
Buttersäureethylester	X	X	X			
Buttersäure- <i>n</i> -propylester	X	X	X			
Buttersäure- <i>n</i> -butylester	X					
Isobuttersäuremethylester	X	X	X			
Isobuttersäureethylester	X	X	X			
Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	X	X	X			
Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	X	X	X			
Methylmethacrylat	X	X	X			
Ethylmethacrylat	X	X	X			
<i>n</i> -Butylmethacrylat	X					
<i>n</i> -Hexylmethacrylat	X	X	X			

F Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel

In der nachstehenden Tabelle (Tab. F.1) sind die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel abgedruckt. Die hier angebenen Werte für die molare Masse und die Dichte der jeweiligen Verbindungen wurden für alle durchgeführten Berechnungen verwendet.

Tab. F.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel.

Name	CAS. Nr.	Dichte	Formel	Molare Masse
Wasser	7732-18-5	996 g/L	H ₂ O	18,01 g/mol
Methanol	67-56-1	791 g/L	CH ₃ OH	32,04 g/mol
Ethanol	64-17-5	789 g/L	C ₂ H ₅ OH	46,07 g/mol
1-Propanol	71-23-8	804 g/L	C ₃ H ₇ OH	60,10 g/mol
1-Butanol	71-36-3	810 g/L	C ₄ H ₉ OH	74,12 g/mol
1-Pentanol	71-41-0	811 g/L	C ₅ H ₁₁ OH	88,15 g/mol
1-Hexanol	111-27-3	814 g/L	C ₆ H ₁₃ OH	102,18 g/mol
2-Propanol	67-63-0	785 g/L	CH ₃ CH(OH)CH ₃	60,10 g/mol
2-Butanol	78-92-2	808 g/L	C ₂ H ₅ (CHOH)CH ₃	74,12 g/mol
2-Pentanol	6032-29-7	812 g/L	C ₃ H ₇ (CHOH)CH ₃	88,15 g/mol
2-Hexanol	626-93-7	810 g/L	C ₄ H ₉ (CHOH)CH ₃	102,18 g/mol
2-Methyl-1-propanol	78-83-1	803 g/L	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OH	74,12 g/mol
3-Methyl-1-butanol	123-51-3	808 g/L	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ OH	88,15 g/mol
2-Methyl-2-butanol	75-85-4	805 g/L	C ₂ H ₅ C(CH ₃)(OH)CH ₃	88,15 g/mol
1,2-Ethandiol	107-21-1	1113 g/L	HOC ₂ H ₄ OH	62,07 g/mol
1,2,3-Propantriol	56-81-5	1260 g/L	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	92,09 g/mol
1,2-Propandiol	57-55-6	1030 g/L	HOCH ₂ CH(OH)CH ₃	76,10 g/mol
1,3-Propandiol	504-63-2	1052 g/L	HOC ₃ H ₆ OH	76,10 g/mol
Aceton	67-64-1	791 g/L	CH ₃ (C=O)CH ₃	58,08 g/mol
Butanon	78-93-3	805 g/L	C ₂ H ₅ (C=O)CH ₃	72,11 g/mol
2-Pentanon	107-87-9	809 g/L	C ₃ H ₇ (C=O)CH ₃	86,13 g/mol
2-Hexanon	591-78-6	811 g/L	C ₄ H ₉ (C=O)CH ₃	100,16 g/mol
Cyclohexanon	108-94-1	947 g/L	C ₄ H ₈ (C=O)CH ₂	98,15 g/mol
Essigsäuremethylester	79-20-9	932 g/L	CH ₃ CO ₂ CH ₃	74,08 g/mol
Essigsäureethylester	141-78-6	902 g/L	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	88,11 g/mol
Essigsäure- <i>n</i> -propylester	109-60-4	888 g/L	CH ₃ CO ₂ C ₃ H ₇	102,13 g/mol
Essigsäure- <i>n</i> -butylester	123-86-4	888 g/L	CH ₃ CO ₂ C ₄ H ₉	116,16 g/mol
Propionsäuremethylester	554-12-1	915 g/L	C ₂ H ₅ CO ₂ CH ₃	88,11 g/mol
Propionsäureethylester	105-37-3	891 g/L	C ₂ H ₅ CO ₂ C ₂ H ₅	102,13 g/mol
Propionsäure- <i>n</i> -propylester	106-36-5	881 g/L	C ₂ H ₅ CO ₂ C ₃ H ₇	116,16 g/mol
Propionsäure- <i>n</i> -butylester	590-01-1	875 g/L	C ₂ H ₅ CO ₂ C ₄ H ₉	130,19 g/mol

Tab. F.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel (Fortsetzung).

Name	CAS. Nr.	Dichte	Formel	Molare Masse
Buttersäuremethylester	623-42-7	897 g/L	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{CH}_3$	102,13 g/mol
Buttersäureethylester	105-54-4	875 g/L	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	116,16 g/mol
Buttersäure- <i>n</i> -propylester	105-66-8	873 g/L	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7$	130,19 g/mol
Buttersäure- <i>n</i> -butylester	109-21-7	870 g/L	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	144,21 g/mol
Isobuttersäuremethylester	547-63-7	891 g/L	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3$	102,13 g/mol
Isobuttersäureethylester	97-62-1	865 g/L	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	116,16 g/mol
Isobuttersäure- <i>n</i> -butylester	97-87-0	862 g/L	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{C}_3\text{H}_7$	144,21 g/mol
Isobuttersäure- <i>n</i> -hexylester	2349-07-7	860 g/L	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	172,27 g/mol
Methylmethacrylat	80-62-6	943 g/L	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	100,12 g/mol
Ethylmethacrylat	97-63-2	915 g/L	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	114,14 g/mol
<i>n</i> -Butylmethacrylat	97-88-1	896 g/L	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	142,20 g/mol
<i>n</i> -Hexylmethacrylat	142-09-6	884 g/L	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$	170,25 g/mol
2-Hydroxyethylmethacrylat	868-77-9	1073 g/L	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	130,14 g/mol
3-Hydroxypropylmethacrylat	27813-02-1	1066 g/L	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	144,17 g/mol
Acetonitril	75-05-8	786 g/L	CH_3CN	41,06 g/mol
<i>n</i> -Hexan	110-54-3	659 g/L	C_6H_{14}	86,18 g/mol
2-Propen-1-ol	107-18-6	850 g/L	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	58,08 g/mol

G Eigenschaften der verwendeten Adsorptive

In der nachfolgenden Tabelle (Tab. G.1) sind die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Adsorptive angegeben. Die hier angegebenen Werte für die molare Masse wurden für alle durchgeführten Berechnungen verwendet. Des Weiteren werden die Funktionalitäten der Stoffe angegeben.

Tab. G.1: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Adsorptive.

Name	CAS. Nr.	Molare Masse	Funktionalität(en)
Phenol	108-95-2	94,11 g/mol	Hydroxy
1,4-Benzochinon	106-51-4	108,10 g/mol	Keton
1,4-Dihydroxybenzen	123-31-9	110,11 g/mol	Hydroxy
1,2-Dihydroxybenzen	120-80-9	110,11 g/mol	Hydroxy
4-Methylphenol	106-44-5	108,14 g/mol	Hydroxy; Aliphatisch
Methoxybenzen	100-66-3	108,14 g/mol	Ether
Benzylalkohol	100-51-6	108,14 g/mol	Alkohol
4-Methoxybenzylalkohol	105-13-5	138,17 g/mol	Ether; Alkohol
1,4-Dimethoxybenzen	150-78-7	138,17 g/mol	Ether
4-Methoxyphenol	150-76-5	124,14 g/mol	Ether; Hydroxy
4-Ethoxyphenol	622-62-8	138,17 g/mol	Ether; Hydroxy
4- <i>n</i> -Propoxyphenol	18979-50-5	152,19 g/mol	Ether; Hydroxy
4- <i>tert</i> -Butylphenol	98-54-4	150,22 g/mol	Hydroxy; Aliphatisch
4- <i>tert</i> -Butylcatechol	98-29-3	166,22 g/mol	Hydroxy; Aliphatisch
2- <i>tert</i> -Butyl-4,6-dimethylphenol	1879-09-9	178,27 g/mol	Hydroxy; Aliphatisch
4-Methoxy-1-naphthol	84-85-5	174,20 g/mol	Ether; Hydroxy
Phenolthiazin	92-84-2	199,28 g/mol	Polycyclischer Aromat

H Atomkoordinaten und Ladungen

In den nachfolgenden Tabellen (Tab. H.1 und Tab. H.2) werden die Atomkoordinaten x_i , y_i , z_i und die Partialladungen q_i (nach Mulliken) der Moleküle wieder gegeben, von denen die vektorielle Polarität mit Gleichung (2.11) berechnet wurde, da diese Daten hierfür die Basis bilden. Die Moleküldaten wurden mit der Software ChemBio3D 12.0 der Firma CambridgeSoft berechnet. Berechnungsgrundlage war das beschränkte Hatree-Fock-Verfahren mit der Basis 3-21G [81, 117]. Die Nummerierung der Atome ist die Gleiche wie Abb. 4.33.

Tab. H.1: Atomkoordinaten und Partialladungen von Butanon.

Atom	x	y	z	q
C(1)	-32,0 pm	-69,0 pm	0,0 pm	-0,68 e
C(2)	31,0 pm	67,0 pm	0,0 pm	0,53 e
C(3)	78,0 pm	114,0 pm	134,0 pm	-0,53 e
C(4)	153,0 pm	245,0 pm	129,0 pm	-0,55 e
O(5)	41,0 pm	134,0 pm	-103,0 pm	-0,55 e
H(1a)	49,0 pm	-146,0 pm	2,0 pm	0,23 e
H(1b)	-94,0 pm	-85,0 pm	-92,0 pm	0,24 e
H(1c)	-96,0 pm	-83,0 pm	90,0 pm	0,21 e
H(3a)	143,0 pm	34,0 pm	179,0 pm	0,23 e
H(3b)	-11,0 pm	125,0 pm	201,0 pm	0,23 e
H(4a)	179,0 pm	279,0 pm	232,0 pm	0,19 e
H(4b)	90,0 pm	323,0 pm	79,0 pm	0,22 e
H(4c)	247,0 pm	234,0 pm	70,0 pm	0,21 e

Tab. H.2: Atomkoordinaten und Partialladungen von Ethylacetat.

Atom	x	y	z	q
C(1)	-50,2 pm	-57,3 pm	0,0 pm	-0,68 e
C(2)	48,9 pm	55,8 pm	0,0 pm	0,86 e
O(3)	161,4 pm	21,1 pm	-66,4 pm	-0,71 e
C(4)	268,3 pm	119,7 pm	-77,8 pm	-0,19 e
C(5)	381,3 pm	51,1 pm	-153,2 pm	-0,62 e
O(6)	34,0 pm	164,7 pm	49,3 pm	-0,62 e
H(1a)	2,1 pm	-151,3 pm	-6,0 pm	0,25 e
H(1b)	-114,9 pm	-48,2 pm	-86,7 pm	0,25 e
H(1c)	-111,3 pm	-52,3 pm	88,9 pm	0,25 e
H(4a)	298,2 pm	150,8 pm	21,2 pm	0,23 e
H(4b)	230,7 pm	206,2 pm	-130,5 pm	0,23 e
H(5a)	464,9 pm	118,9 pm	-165,1 pm	0,20 e
H(5b)	347,2 pm	19,6 pm	-250,9 pm	0,22 e
H(5c)	414,4 pm	-36,5 pm	-98,9 pm	0,22 e

I Polarität von Atombindungen und Molekülen

Nachfolgend werden für Butanon und Ethylacetat die Polaritätsinkremente der Atombindungen sowie die aus der Vektoraddition nach Gleichung (2.11) erhältliche Gesamtpolarität des Moleküls wiedergegeben (siehe Tab. I.1 und Tab. I.2). Für jede Atombindung wurde das vektorielle Polaritätsinkrement nach Gl. (2.10) berechnet. Die Vektoren zeigen immer vom positiveren Atom zum negativeren. Für die Atomabstände wurde der Zahlenwert in pm verwendet. Für die Ladungen wurde der Zahlenwert als Vielfaches der Elementarladung e gewählt. Die Berechnung dient nur Vergleichszwecken. Daher wurden die Einheiten weggelassen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu erreichen. Die Nummerierung der Atome ist die Gleiche wie Abb. 4.33.

Tab. I.1: Vektorielle Polaritätsinkremente von Butanon.

$p(\text{C}_1\text{-H}_{1a}) = \begin{pmatrix} -73,88 \\ 70,23 \\ -1,82 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_3\text{-H}_{3a}) = \begin{pmatrix} -49,24 \\ 60,60 \\ -34,09 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_1\text{-H}_{1b}) = \begin{pmatrix} 57,25 \\ 14,77 \\ 84,95 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_3\text{-H}_{3b}) = \begin{pmatrix} 67,97 \\ -8,40 \\ -51,17 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_1\text{-H}_{1c}) = \begin{pmatrix} 57,18 \\ 12,51 \\ -80,41 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_5\text{-C}_4) = \begin{pmatrix} 1,29 \\ 2,25 \\ -0,09 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_1\text{-C}_2) = \begin{pmatrix} -76,23 \\ -164,56 \\ 0,00 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_4\text{-H}_{4a}) = \begin{pmatrix} -73,12 \\ -119,46 \\ -70,95 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_2\text{=O}_5) = \begin{pmatrix} 10,85 \\ 72,68 \\ -111,73 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_4\text{-H}_{4b}) = \begin{pmatrix} -9,01 \\ -157,01 \\ 41,32 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_2\text{-C}_3) = \begin{pmatrix} 49,90 \\ 49,90 \\ 142,28 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_4\text{-H}_{4c}) = \begin{pmatrix} -125,30 \\ -88,97 \\ 47,45 \end{pmatrix}$
$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} -162,35 \\ -255,46 \\ -34,27 \end{pmatrix}$	
$ \mathbf{P} = \quad \mathbf{305}$	

Tab. I.2: Vektorielle Polaritäten von Ethylacetat.

$p(\text{C}_1\text{-H}_{1a}) = \begin{pmatrix} -48,64 \\ 87,42 \\ 5,58 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_4\text{-H}_{4a}) = \begin{pmatrix} -12,56 \\ -13,06 \\ -41,58 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_1\text{-H}_{1b}) = \begin{pmatrix} 60,17 \\ -8,46 \\ 80,63 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_4\text{-H}_{4b}) = \begin{pmatrix} 15,79 \\ -36,33 \\ 22,13 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_1\text{-H}_{1c}) = \begin{pmatrix} 56,82 \\ -4,65 \\ -82,68 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_4\text{-C}_5) = \begin{pmatrix} 48,59 \\ -29,50 \\ -32,42 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_1\text{-C}_2) = \begin{pmatrix} -152,61 \\ -174,17 \\ 0,00 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_5\text{-H}_{5a}) = \begin{pmatrix} -68,55 \\ -55,60 \\ 9,76 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_2=\text{O}_6) = \begin{pmatrix} -11,18 \\ 110,63 \\ -145,72 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_5\text{-H}_{5b}) = \begin{pmatrix} 28,64 \\ 26,46 \\ 82,07 \end{pmatrix}$
$p(\text{C}_2\text{-O}_3) = \begin{pmatrix} 176,63 \\ -54,48 \\ -104,25 \end{pmatrix}$	$p(\text{C}_5\text{-H}_{5c}) = \begin{pmatrix} -27,80 \\ 73,58 \\ -45,61 \end{pmatrix}$
$p(\text{O}_3\text{-C}_4) = \begin{pmatrix} -55,59 \\ -51,27 \\ 5,93 \end{pmatrix}$	
$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} 9,71 \\ -129,43 \\ -246,16 \end{pmatrix}$	
$ \mathbf{P} = 278$	

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.